Excellence scientifique • Protection et conservation des ressources • Bénéfices aux Canadiens
Scientific Excellence • Resource Protection & Conservation • Benefits for Canadians

Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumon de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent)

P.G.C. Campbell, B.Dubreuil et H.J.Hansen

Direction des Sciences biologiques
Ministère des Pêches et des Océans
Institut Maurice-Lamontagne
C.P. 1000, Mont-Joli (Québec)
G5H 3Z4

Juin 1989

Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques
No. 1697

Pêches et Océans Fisheries and Oceans

Canada

Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques

Les rapports techniques contiennent des renseignements scientifiques et techniques qui constituent une contribution aux connaissances actuelles, mais qui ne sont pas normalement appropriés pour la publication dans un journal scientifique. Les rapports techniques sont destinés essentiellement à un public international et ils sont distribués à cet échelon. Il n'y a aucune restriction quant au sujet; de fait, la série reflète la vaste gamme des intérêts et des politiques du ministère des Pêches et des Océans, c'est-à-dire les sciences halieutiques et aquatiques.

Les rapports techniques peuvent être cités comme des publications complètes. Le titre exact paraît au-dessus du résumé de chaque rapport. Les rapports techniques sont résumés dans la revue *Résumés des sciences aquatiques et halieutiques*, et ils sont classés dans l'index annual des publications scientifiques et techniques du Ministère.

Les numéros 1 à 456 de cette série ont été publiés à titre de rapports techniques de l'Office des recherches sur les pêcheries du Canada. Les numéros 457 à 714 sont parus à titre de rapports techniques de la Direction générale de la recherche et du développement, Service des pêches et de la mer, ministère de l'Environnement. Les numéros 715 à 924 ont été publiés à titre de rapports techniques du Service des pêches et de la mer, ministère des Pêches et de l'Environnement. Le nom actuel de la série a été établi lors de la parution du numéro 925.

Les rapports techniques sont produits à l'échelon régional, mais numérotés à l'échelon national. Les demandes de rapports seront satisfaites par l'établissement auteur dont le nom figure sur la couverture et la page du titre. Les rapports épuisés seront fournis contre rétribution par des agents commerciaux.

Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences

Technical reports contain scientific and technical information that contributes to existing knowledge but which is not normally appropriate for primary literature. Technical reports are directed primarily toward a worldwide audience and have an international distribution. No restriction is placed on subject matter and the series reflects the broad interests and policies of the Department of Fisheries and Oceans, namely, fisheries and aquatic sciences.

Technical reports may be cited as full publications. The correct citation appears above the abstract of each report. Each report is abstracted in *Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts* and indexed in the Department's annual index to scientific and technical publications.

Numbers 1–456 in this series were issued as Technical Reports of the Fisheries Research Board of Canada. Numbers 457–714 were issued as Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, Research and Development Directorate Technical Reports. Numbers 715–924 were issued as Department of Fisheries and the Environment, Fisheries and Marine Service Technical Reports. The current series name was changed with report number 925.

Technical reports are produced regionally but are numbered nationally. Requests for individual reports will be filled by the issuing establishment listed on the front cover and title page. Out-of-stock reports will be supplied for a fee by commercial agents.

Rapport technique canadien des
sciences halieutiques et aquatiques
No 1697

Juin 1989

Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumon de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent)

P.G.C. Campbell[1], B. Dubreuil[1] et H.J. Hansen[1]

Direction des Sciences biologiques
Ministère des Pêches et des Océans
Institut Maurice-Lamontagne
C.P. 1000
Mont-Joli (Québec)
G5H 3Z4

---

[1] INRS-Eau, C.P. 7500, Sainte-Foy (Québec) G1V 4C7

89-05402/

Ministère des Approvisionnements et Services Canada 1989
No de catalogue 97-6/1697F ISSN 0706-6570

On devra référer comme suit à cette publication:

Campbell, P.G.C., B. Dubreuil et H.J. Hansen. 1989. Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumon de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent). Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. 1697: X + 63 p.

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES APPENDICES	viii
RÉSUMÉ	ix
ABSTRACT	ix
PRÉFACE	x
INTRODUCTION	1
CADRE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	2
DESCRIPTION DU TERRITOIRE	2
MATÉRIEL ET MÉTHODES	3
ÉCHANTILLONNAGE	3
ANALYSE	7
Généralités analytiques	7
Spéciation de l'aluminium	7
Dosage de paramètres complémentaires	8
RÉSULTATS	8
ÉTUDE INTENSIVE	8
Eaux de surface	8
Eaux interstitielles	12

TABLE DES MATIERES (suite)

	Page
ÉTUDE EXTENSIVE	13
DISCUSSION	30
GEOCHIMIE PRINTANIERE DES RIVIERES DE LA COTE-NORD: ION H+	30
GEOCHIMIE PRINTANIERE DES RIVIERES DE LA COTE-NORD: ALUMINIUM	39
Contrôle des concentrations de l'aluminium	39
Spéciation de l'aluminium dissous	40
REMERCIEMENTS	46
RÉFÉRENCES	46
APPENDICES	52

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Localisation géographique des rivières échantillonnées (Côte-Nord, Golfe du Saint-Laurent, Québec)	4
2	Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium	9
3	Débits journaliers moyens de la rivière Godbout (janvier - juin 1986)	14
4	Étude intensive - variation temporelle du pH des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	15
5	Étude intensive - variation temporelle de la couleur des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	16
6	Étude intensive - variation temporelle du carbone organique dissous des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	17
7	Étude intensive - variation temporelle des sulfates des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	18
8	Étude intensive - variation temporelle des fluorures des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	19
9	Étude intensive - variation temporelle du calcium des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	20
10	Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière McDonald	21
11	Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière aux Rochers	22

LISTE DES FIGURES (suite)

Figure		Page
12	Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière de la Trinité	23
13	Étude extensive - relation entre pAl^{3+} et le pH. Les carrés correspondent aux rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité; les ronds correspondent aux 13 autres rivières de la Côte-Nord	31
14	Relation entre le déficit anionique corrigé et les teneurs en carbone organique dissous, selon le modèle de LaZerte et Dillon (1984) - Rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	41
15	Relation entre pAl^{3+} et le pH - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. (A) = gibbsite naturelle; (B) = gibbsite microcristalline; (C) = $Al(OH)_3(s)$ amorphe	42
16	Relation entre l'aluminium organique monomère (Al-CVR) et le carbone organique dissous - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	Échantillonnage intensif des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - dates; types d'échantillon	5
2	Échantillonnage extensif des rivières à saumon de la Côte-Nord du golfe du Saint-Laurent - noms des rivières, dates de prélèvement et superficies des bassins versants	6
3	Résumé des méthodes analytiques employées dans les laboratoires de L'INRS-Eau et du ministère des Pêches et des Océans	10
4	Qualité physico-chimique des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - données statistiques sommaires	24
5	Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière McDonald, 1986	25
6	Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière aux Rochers, 1986	26
7	Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière de la Trinité, 1986	27
8	Comparaison globale des eaux interstitielles et des eaux surnageantes - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	28
9	Résultats analytiques pour l'échantillonnage extensif: autres rivières à saumon de la Côte-Nord (1986)	32
10	Étude extensive - résultats de l'analyse de variance	34
11	Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - autres rivières à saumon de la Côte-Nord (1986)	35

LISTE DES APPENDICES

Appendice		Page
1a	Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière McDonald (1986)	53
1b	Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière aux Rochers (1986)	54
1c	Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière de la Trinité (1986)	55
2a	Bilan ionique (µéq/L) de la rivière McDonald (1986)	56
2b	Bilan ionique (µéq/L) de la rivière aux Rochers (1986)	57
2c	Bilan ionique (µéq/L) de la rivière de la Trinité (1986)	58
3	Analyse de variance à un critère: étude extensive	59
4	Etude intensive - corrélations entre paramètres	63

RÉSUMÉ

Campbell, P.G.C., B. Dubreuil et H.J. Hansen. 1989. Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumon de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent). Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. 1697: X + 63 p.

Les rôles respectifs du carbone organique dissous (COD) et du pH, comme facteurs influençant la spéciation de l'aluminium, ont été évalués pour des rivières à saumon de la Côte-Nord pendant l'hiver 1986 et la fonte printanière subséquente. Avec le début de la fonte, plusieurs paramètres ont réagi: certains solutés ont démontré la dilution attendue (Ca^{+2}; F^-; SO_4^{-2}; NO_3^-) alors que d'autres sont passés par des concentrations maximales (H^+; couleur; C-organique; Al-dissous). Les deux formes d'aluminium monomère (inorganique + organique) ont contribué au pic d'aluminium dissous, avec une contribution importante des fluoro-complexes, AlF^{+2} et AlF_2^+, et des hydroxo-complexes cationiques, $AlOH^{+2}$ et $Al(OH)_2^+$. Des analyses de régression multiple furent réalisées avec l'aluminium organique monomère comme variable dépendante et [COD], [Al-dis], pH et [F]. comme prédicteurs. Les variables se comportaient de manière très différente pendant les deux périodes étudiées: [Al-organique] = 0.48 x [Al-dis] - 0.89 x pH + 4.57 (r^2 = 0,49) pendant la fonte; [Al-organique] = 0.34 x [COD] + 0.14 (r^2 = 0,77) pour les périodes pré- et post-fonte. Les implications de ces résultats pour l'élaboration d'un modèle prédictif de la spéciation de l'aluminium sont discutées.

ABSTRACT

Campbell, P.G.C., B. Dubreuil et H.J. Hansen. 1989. Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumon de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent). Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. 1697: X + 63 p.

The roles of dissolved organic carbon (DOC) and ambient pH as factors determining aluminium speciation in some Atlantic salmon rivers (Quebec North Shore) have been evaluated for 1986 winter low flows and during the subsequent spring runoff. With the onset of snowmelt, most solutes exhibited the expected dilution behaviour (Ca^{+2}; F^-; SO_4^{-2}; NO_3^-), but several parameters demonstrated the opposite trend and attained maximum values during the peak flows ($[H^+]$, colour, DOC, filterable Al). Both inorganic and organic monomeric forms of aluminium contributed to the peak in filterable Al, with an important contribution from the fluoro-Al complexes, AlF^{+2} and AlF_2^+, together with the cationic hydroxo-Al complexes, $AlOH^{+2}$ and $Al(OH)_2^+$. Multiple regression analyses were performed with monomeric organic aluminum as the dependent variable and [DOC], filterable-Al, pH, and fluoride as predictors. Very different results were obtained within and outside the flood period: [organic Al] = 0.48 x [Al-filt] - 0.89 x pH + 4.57 (r^2 = 0.49) during the spring runoff; [organic Al] = 0.34 x [DOC] + 0.14 (r^2 = 0.77) outside the snowmelt period. The implications of these results for the development of a predictive model for aluminum speciation are discussed.

PREFACE

Cette étude a été réalisée par l'Institut National de la Recherche Scientifique - Eau dans le cadre du programme national d'étude du Transport A Distance des Polluants Atmosphériques (TADPA). Monsieur P.G.C. Campbell a bénéficié d'une subvention du ministère des Pêches et des Océans, contribution du programme Subventions de recherche - programmes coopératifs. Monsieur G. Verreault, du ministère des Pêches et des Océans, a agi comme délégué scientifique.

INTRODUCTION

Pour un bassin versant situé sur le bouclier canadien et soumis à des précipitations acides, on note souvent une mobilisation de métaux du milieu terrestre vers le milieu aquatique (Mn, Zn et surtout Al; pour des revues récentes de la littérature, voir LaZerte 1986 et Campbell et al. 1985). En ce qui concerne l'habitat faunique, plusieurs conséquences biologiques de cette mobilisation peuvent être envisagées (ex.: influence directe sur les poissons à différents stades de vie; action sur des organismes inférieurs leur servant de proie). Pour un métal donné, les effets biologiques réels dépendront, entre autres, des formes de métal présentes dans le milieu, c'est-à-dire de sa "spéciation".

Soulignons que la mobilisation des métaux est généralement de nature épisodique, suite à des événements hydrologiques particuliers (ex.: fonte de la neige; crue automnale) qui font varier la qualité physico-chimique des eaux courantes. Il s'agit souvent de changements physico-chimiques assez brusques (notamment en ce qui concerne les concentrations de l'ion H^+, de certains métaux et des ligands), se produisant pendant de courtes périodes de temps lors de forts débits (temps de parcours plutôt courts). Par exemple, des baisses de pH se manifestent dans les eaux de ruissellement au printemps dans plusieurs régions géographiques du monde: Norvège (Johannessen et al. 1980); New-York (Johannes et al. 1980); Ontario (Jeffries et al. 1979), Québec (Lachance et al. 1983; Jones et al. 1986). Cette augmentation d'acidité se produit généralement au début de la fonte (Johannessen et Henriksen 1978; Johannessen et al. 1980) et elle peut s'accompagner d'une augmentation des concentrations totales en aluminium (Schofield et Trojnar 1980). Plusieurs chercheurs ont suggéré que ces concentrations élevées en aluminium, agissant en combinaison avec l'acidité accrue des eaux de fonte, peuvent nuire à la faune ichtyologique (Baker et Schofield 1980, 1982; Driscoll et al. 1980; Grahn 1980; Muniz et Leivestad 1980 a et b) et peut-être à d'autres organismes aquatiques tels le phytoplancton, le zooplancton, le benthos et les amphibiens (Driscoll 1980; Herrmann et Baron 1980; Clark et LaZerte 1985).

En fonction d'une analyse semblable à celle énoncée plus haut, le ministère fédéral des Pêches et des Océans a voulu vérifier si de telles conditions se produisent dans les rivières à saumon de la côte nord du golfe du fleuve Saint-Laurent. Dans ce cadre, comme projet complémentaire à l'étude globale de la rivière Cassette réalisée par la firme G. Shooner Inc. pour le compte du Ministère (Brouard et Lachance 1985), on a suivi les changements de spéciation de l'aluminium survenant dans l'eau de la rivière Cassette au cours de la fonte des neiges au printemps 1984 (Campbell et al. 1984a). La baisse printanière du pH dans les eaux, à l'embouchure de la rivière Cassette, s'est avérée à peine perceptible (pH minimum 6.45) et les concentrations totales en aluminium ont fluctué relativement peu au cours de la période d'étude. Par ailleurs, la spéciation de l'aluminium est également demeurée sensiblement constante pendant la fonte des neiges, les proportions des différentes formes d'aluminium ayant peu varié. L'aluminium "organique + adsorbé" s'est avéré la forme prédominante du métal tout au long de l'étude, alors que la contribution de l'aluminium inorganique monomère est demeurée toujours très faible.

Ce comportement de la rivière Cassette contraste nettement avec les quelques résultats rapportés dans la littérature pour la période de la fonte des neiges (Driscoll et al. 1980; Gunn et Keller 1984; LaZerte 1984; Thomassin et Campbell 1985; Campbell et al. 1986), notamment en ce qui concerne l'évolution des concentrations de

l'aluminium inorganique monomère. En effet, il nous a semblé prématuré de vouloir transposer ces résultats à d'autres rivières à saumon de la Côte-Nord. Des chutes de pH beaucoup plus importantes que celle subie par la rivière Cassette ont été notées au printemps pour d'autres rivières dans la région (G. Verreault, ministère des Pêches et des Océans, communication personnelle, 1985); on s'attendait à ce que le comportement géochimique de l'aluminium dans ces rivières au printemps soit également différent de celui noté dans la rivière Cassette.

CADRE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

La présente étude avait pour objectif général de tester la généralité des résultats géochimiques obtenus sur la rivière Cassette au cours du printemps 1984, c'est-à-dire de vérifier si d'autres rivières de la Côte-Nord avaient des comportements printaniers semblables à celui mis en évidence dans le bassin de la rivière Cassette, notamment en ce qui concerne la géochimie de l'aluminium. Elle avait comme objectifs spécifiques (i) de suivre les changements de spéciation d'aluminium survenant dans l'eau des rivières de la Trinité, McDonald et aux Rochers au cours de la fonte des neiges (1986), et (ii) de fournir des données saisonnières de spéciation d'aluminium pour 2 de ces 3 cours d'eau ainsi que pour 13 autres rivières de la Côte-Nord.

Signalons que les trois rivières étudiées intensivement sur le plan géochimique (de la Trinité; McDonald; aux Rochers) ont également fait l'objet d'études biologiques au cours de l'hiver et du printemps 1986. Ces projets, menés par la Division de l'Habitat du poisson du ministère des Pêches et des Océans (MPO), ont impliqué l'étude de la survie et du développement d'oeufs de saumon incubés dans l'eau des rivières (frayères naturelles). La présente étude s'est greffée aux activités de recherche du Ministère, afin de fournir des renseignements complémentaires relatifs à la spéciation de l'aluminium.

DESCRIPTION DU TERRITOIRE

Les 16 rivières échantillonnées coulent sur le bouclier précambrien avant de se jeter dans le golfe du Saint-Laurent (Figure 1). Cette région appartient à la province géologique de Grenville (Sharma et Franconi 1975) et est qualifiée de "sensible" aux dépots acides (Shilts et al. 1981) en raison de sa constitution de granite et de gneiss. Plus précisément, on y retrouve des roches cristallophyliennes (gneiss gris et granitiques et roches charnockitiques), des anorthosites, des roches acides et des gabbros. La roche-mère est principalement recouverte de matériaux non-calcaires; on retrouve cependant des dépôts carbonatés le long de la côte bordant les îles de la Minganie (près de Havre-Saint-Pierre). Le caractère peu altérable de l'assise rocheuse confère aux eaux de ce territoire une oligotrophie prononcée (Duthie et Ostrofsky 1975).

Les isothermes de température moyenne annuelle traversent le territoire parallèlement au fleuve, celui de 1.5°C joignant Baie-Trinité et celui de 0°C Blanc-Sablon (Perland et Gagnon 1974). Les précipitations totales annuelles varient entre 102 et 132 cm. La fraction nivale se situe aux alentours de 35-40%.

L'aire d'étude est située vers l'aval du gradient des concentrations en sulfates observées dans les précipitations (CNRC 1981; Jacques et Boulet 1988) ainsi que dans les milieux lacustres (Langlois et al.

1983; 1985; Bobée et al. 1982). L'importance des retombées acides décroît du sud-ouest vers le nord-est, ce qui fait que les rivières de la Côte-Nord sont affectées à des degrés divers par les polluants aéroportés, selon leur localisation géographique. Ces rivières peuvent supporter diverses espèces de poissons dont, entre autres, l'anguille d'Amérique (*Anguilla rostrata*), l'épinoche à neuf épines (*Pungitius pungitius*), l'épinoche à trois épines (*Gasterosteus aculeatus*), le meunier rouge (*Catastomus catastomus*), l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), et le saumon atlantique (*Salmo salar*) (Power et al. 1973).

Signalons que cette région a déjà fait l'objet d'un échantillonnage couvrant l'ensemble du territoire: échantillonnage mensuel de 23 rivières de la Haute et Moyenne Côte-Nord (juin 1981 - juillet 1982); échantillonnage périodique de 21 rivières de la Haute, Moyenne et Basse Côte-Nord (1982 - 1983). A partir de l'analyse de ces premiers résultats, le ministère des Pêches et des Océans a établi un réseau de surveillance impliquant le suivi physico-chimique de 15 rivières à saumon, réparties entre Tadoussac et Blanc-Sablon (Figure 1). La présente étude a porté sur ces mêmes rivières.

MATERIEL ET METHODES

ECHANTILLONNAGE

Au cours de l'hiver et du printemps 1986 (février à juin), aux frayères déjà choisies par le ministère des Pêches et des Océans sur les rivières de la Trinité, aux Rochers et McDonald, des échantillons d'eau (1 L) étaient prélevés par le technicien du Ministère et envoyés dans des glacières au laboratoire de l'INRS-Eau à Québec. D'autres échantillons (500 ml), prélevés en parallèle et aux mêmes sites, étaient acheminés au laboratoire du MPO. Les bouteilles en polyéthylène servant à l'échantillonnage étaient lavées au préalable à l'acide chlorhydrique (50% v/v), rincées à l'eau déminéralisée (ultrapure) au laboratoire, et rincées de nouveau sur le terrain avec de l'eau de la rivière. Tel qu'indiqué dans le tableau 1, la fréquence d'échantillonnage de ces trois rivières s'intensifiait au cours de la période critique de la fonte des neiges.

A chaque date d'échantillonnage on prélevait un échantillon d'eau de la rivière au-dessus de la frayère. De plus, à plusieurs occasions, on prélevait de l'eau interstitielle se trouvant dans la frayère elle-même (Tableau 1). L'eau interstitielle était échantillonnée à l'aide d'une pompe en plastique reliée par un tuyau (en Tygon) à une bouteille en polyéthylène (capacité 1 L) à fond perforé, laquelle avait été enfouie dans le substrat à l'automne 1985. L'eau était donc prélevée à une profondeur d'environ 15-20 cm dans la frayère. En arrivant au site d'échantillonnage, le technicien actionnait la pompe, rejetait les premiers 50 ml d'eau sortant du tuyau, et ensuite prélevait un échantillon d'environ 900 ml d'eau interstitielle.

Comme complément à cette étude intensive, le personnel du Ministère a également prélevé, à quatre occasions (février, mai, juillet et octobre 1986), des échantillons d'eau à l'embouchure de chacune des rivières de la Côte-Nord qui font partie du réseau de surveillance écologique du Ministère. Les noms des rivières échantillonnées, ainsi que les dates de cet échantillonnage extensif, figurent dans le tableau 2.

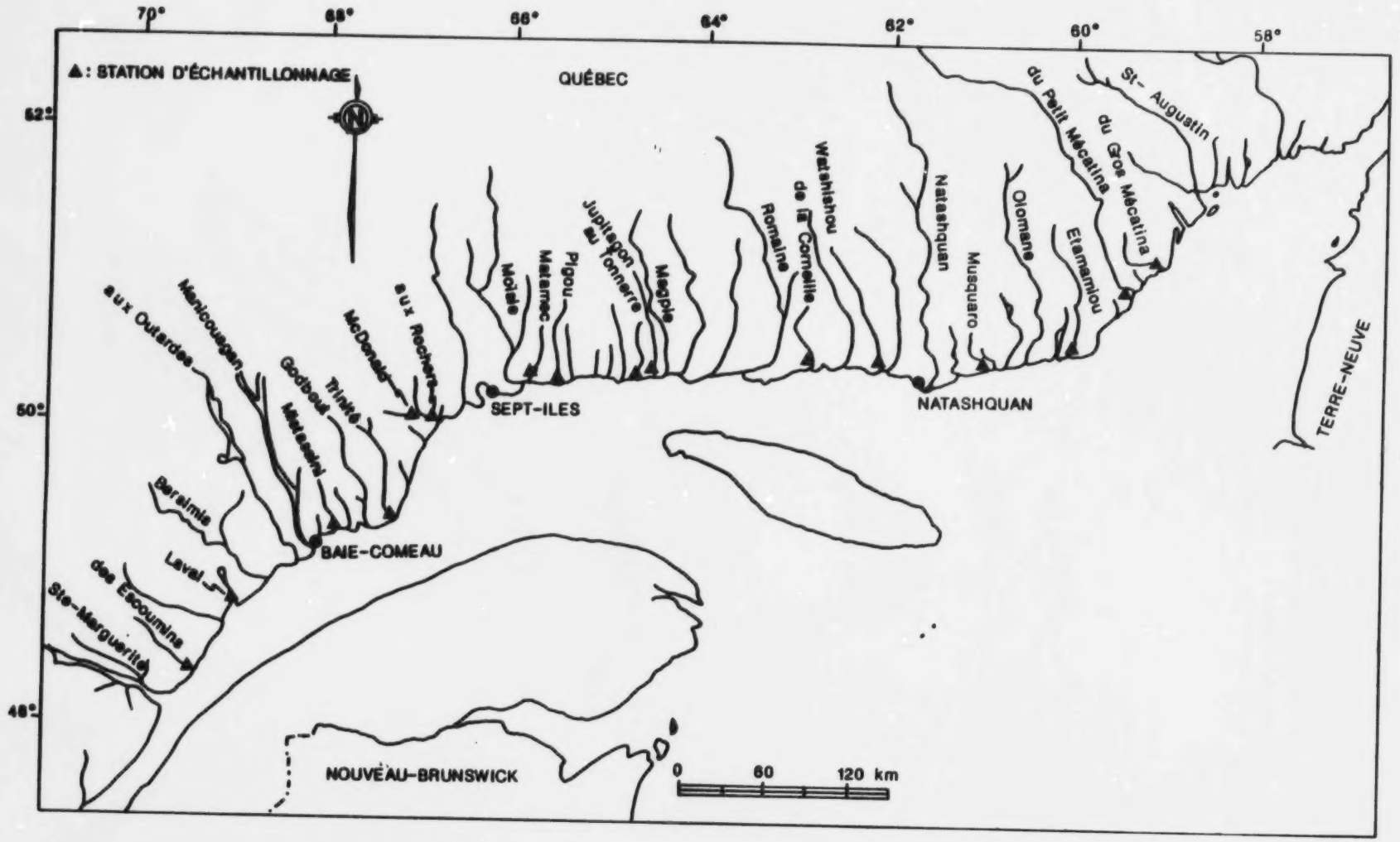


Figure 1. Localisation géographique des rivières échantillonnées (Côte-Nord, golfe du Saint-Laurent, Québec).

Tableau 1. Échantillonnage[a] intensif des rivières de la Trinité, aux Rochers et McDonald - dates; types d'échantillon.

Prélèvement	Date (1986)		
	de la Trinité	aux Rochers	McDonald
1	4/2	4/2	5/2 (s)
2	20/2	20/2	19/2 (s)
3	6/3	5/3	5/3 (s)
4	25/3	25/3	26/3
5	2/4	2/4	1/4
6	7/4 (s)	7/4 (s)	7/4 (s)
7	15/4	-	-
8	17/4	17/4	-
9	19/4	18/4	18/4 (s)
10	21/4	21/4	-
11	24/4 (s)	24/4 (s)	23/4
12	25/4 (s)	25/4 (s)	25/4
13	-	28/4 (s)	-
14	29/4 (i)	29/4 (s)	29/4 (s)
15	3/5 (s)	3/5 (s)	3/5 (s)
16	-	6/5 (s)	5/5 (s)
17	14/5 (s)	14/5 (s)	-
18	4/6 (s)	4/6 (s)	5/6 (s)
19	17/10(s)	17/10(s)	-

a Sauf indication contraire, deux échantillons d'eau furent prélevés à chaque date; s = échantillon d'eau surnageante seulement; i = échantillon d'eau interstitielle seulement.

Tableau 2. Échantillonnage extensif des rivières à saumon de la Côte-Nord du St-Laurent - noms des rivières, dates de prélèvement et superficies des bassins versants.

Rivière	Bassin versant (km^2)
Dates: 4/02, 13/05, 15/07, 16/10/86	
au Tonnerre	694
de la Corneille	559
du Gros Mécatina	992
du Petit Mécatina	19580
Ntammiou	3030
Jupitagon	218
Natamek	684
Musquaro	3626
Pigou	172
Watshishou	1065
Dates: 6/02, 14/05, 16/07, 17/10/86	
des Escoumins	798
Laval	648
Mistassini	165
Dates: 4/02, 14/05, 16/07, 17/10/86	
aux Rochers	4170
de la Trinité	562

ANALYSE

Généralités analytiques

Les réactifs utilisés dans la présente étude étaient généralement de qualité analytique (ACS), sinon de grade ultrapur (acide nitrique). L'eau ultrapure employée pour la préparation des solutions de réactifs ou d'étalons analytiques provenait d'un système commercial (Millipore Milli Q3-RO/Milli Q2). Ce système implique d'abord de l'osmose renversée, suivie de l'échange ionique, d'un traitement au charbon actif et d'une filtration finale (0.2 µm).

Afin d'éviter la contamination en aluminium par la verrerie, on n'utilisait que de la vaisselle en polyéthylène ou en polypropylène. Avant son utilisation, elle trempait dans de l'acide nitrique dilué (20% v/v; 24 h) et ensuite elle était rincée à l'eau désionisée puis finalement à l'eau ultrapure.

Spéciation de l'aluminium

Pour déterminer la spéciation physique d'un métal présent dans les eaux naturelles, il faut séparer ses différentes formes en fonction de leurs dimensions physiques; cette séparation s'effectue généralement par filtration ou encore par dialyse. Dans le cas de l'aluminium, la filtration sur membranes en polycarbonate (0.4 µm; Nuclepore; rincées au préalable à l'eau ultrapure) s'avère un moyen efficace pour réaliser cette séparation; lors de la mise au point de notre système de filtration, on n'a constaté ni de pertes d'aluminium (ex.: par adsorption) ni de contamination (Campbell et al. 1983). Cette approche fut donc adoptée pour le présent projet.

Normalement l'étape de séparation physique précède la détermination de la spéciation chimique d'un métal. Dans le cas de l'aluminium, plusieurs approches analytiques s'offrent pour déterminer sa spéciation. La procédure que nous avons retenue s'inspire de celle proposée par Rogeberg et Henriksen (1985). Elle fait appel à l'échange cationique qui permet de différencier entre l'aluminium inorganique et l'aluminium associé à la matière fulvique ou humique (Campbell et al. 1983; Driscoll 1984). Les dosages de l'aluminium se faisaient par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (Al total; Al filtrable) ainsi que par colorimétrie. Cette dernière étape impliquait la réaction de l'aluminium avec le catéchol violet, un réactif colorimétrique qui ne réagit qu'avec l'aluminium monomère (Dougan et Wilson 1974). Cette approche analytique a permis de différencier entre l'aluminium particulaire, l'aluminium "dissous" (< 0.4 µm), et l'aluminium dissous monomère (inorganique ou organique); le schéma analytique intégral est présenté dans la figure 2.

La distribution de l'aluminium, parmi ses différentes formes inorganiques monomères, était calculée à partir des valeurs de pH, de $[F]_T$ et de $[SO_4]_T$, à l'aide d'un modèle mathématique rendant compte des équilibres chimiques impliqués (Westall et al. 1976; Campbell et al. 1982; 1984 a, b). Le modèle mathématique tenait compte des formes d'aluminium suivantes:

aquo ion	Al^{3+}
hydroxo-complexes	$AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
fluoro-complexes	AlF^{2+}, AlF_2^+, AlF_3, AlF_4^-, AlF_5^{-2}, AlF_6^{-3}

sulfato-complexes $AlSO_4^+$, $Al(SO_4)_2^-$

précipité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3(s)$

Notons que cette liste ne comprend pas de complexes polynucléaires ni de complexes organiques. Nous avons donc employé les valeurs d'aluminium inorganique monomère (Figure 2) comme données d'entrée pour le modèle mathématique. Ajoutons enfin que même si ces calculs donnent des résultats numériques apparemment très précis, ils sont néanmoins entachés d'une imprécision irréductible liée à la qualité parfois insatisfaisante des données thermodynamiques de base (Nordstrom et al. 1979).

Dosages de paramètres complémentaires

Outre les mesures de spéciation de l'aluminium, on a également déterminé quelques paramètres complémentaires (exigés pour les calculs de la spéciation de l'aluminium inorganique monomère): pH, couleur, carbone organique dissous (laboratoire de l'INRS-Eau); fluorures totaux, sulfates totaux (laboratoire du MPO). Les méthodes analytiques employées dans les deux laboratoires sont résumées dans le tableau 3.

RÉSULTATS

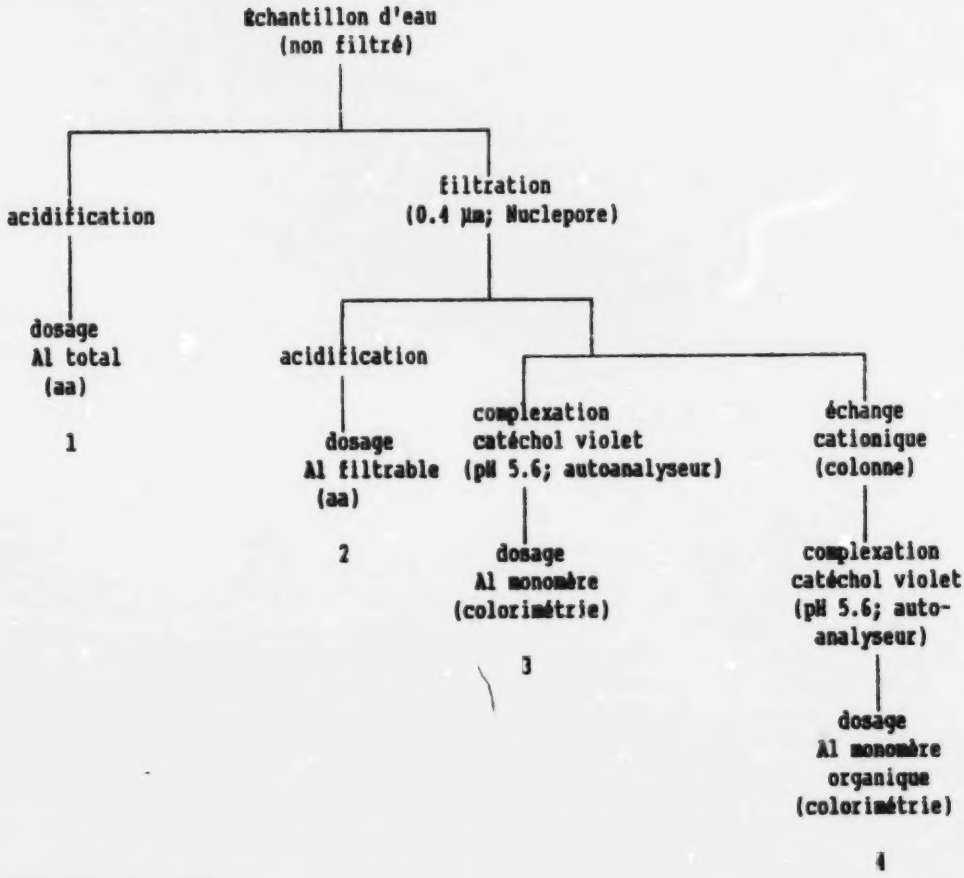
ÉTUDE INTENSIVE

Eaux de surface

La campagne d'échantillonnage intensif des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, qui s'est déroulée du 4 février au 5 juin 1986, avait pour but de suivre la variation temporelle de la qualité de l'eau des trois rivières avant et pendant la fonte printanière des neiges. Aucune de ces rivières n'étant jaugée en 1986, on ne dispose pas de données hydrométriques pour la période d'étude. De telles données sont cependant disponibles pour la rivière Godbout, dont le bassin versant se trouve immédiatement à l'ouest de celui de la rivière de la Trinité. Alors, pour suivre la progression de la crue printanière dans les bassins versants qui nous intéressaient, nous nous sommes servis de la rivière Godbout comme "substitut" aux 3 rivières à l'étude. En effet, la rivière Godbout semble représentative de la rivière Trinité, mais pour les deux autres situées plus au nord (50°N par rapport à 49°15'N) on pourrait s'attendre à un léger décalage dans le temps des pics de la crue. Les différences de superficie entre les bassins versants (Godbout - 1570 km^2; Trinité - 562 km^2; McDonald - 682 km^2; aux Rochers - 4170 km^2) pourraient également influencer les hydrogrammes de printemps.

A l'examen des débits journaliers présentés sur la figure 3, on note que la fonte des neiges dans le bassin versant de la rivière Godbout au printemps 1986 s'est produite en deux phases entre la mi-avril et la fin de mai. Lors de la montée initiale des eaux (29/4 - 3/5/86), le débit journalier de la rivière a atteint un maximum d'environ 250 $m^3\ s^{-1}$ (159 $L\ s^{-1}\ km^{-2}$); ce premier pic de la crue a été suivi d'un second (12/5 - 16/5/86), plus modeste (200 $m^3\ s^{-1}$; 127 $L\ s^{-1}\ km^{-2}$) mais d'une durée comparable.

Pendant la période s'étalant du 4 février au 5 juin 1986, de 13 à 16 prélèvements ont été effectués aux stations sur les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. Partant d'un rythme d'échantillonnage plutôt lent (bihebdomadaire), on a



Déductions possibles

1 Al_T = Al total

2 Al filtrable = Al "dissous"

1-2 Al particulaire

3 Al-CV = Al monomère (inorganique+ organique)

4 Al-CVR = Al monomère organique

2-3 Al polynucléaire

3-4 (Al-CV) - (Al-CVR) = Al monomère inorganique

Figure 2. Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium (cf. Rogeberg et Henriksen 1985). aa: spectrophotométrie d'absorption atomique (four au graphite).

Tableau 3. Résumé des méthodes analytiques employées dans les laboratoires de l'INRS-Eau et du ministère des Pêches et des Océans.

Labo	Paramètre	Approche analytique
INRS	Couleur	Filtration sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) et mesures par colorimétrie à 400 nm à l'aide d'un autoanalyseur.
	Carbone organique dissous	Conversion en CO_2 par digestion humide en milieu oxydant et sous irradiation UV, puis mesure de conductivité après combinaison avec une solution de NaOH dans un autoanalyseur.
	pH	Mesure par électrode sélective aux ions H^+ après avoir ajouté 150 µL de NaCl 1M par 15 mL d'échantillon pour augmenter la force ionique. Étalonnage à l'aide de solutions tampon commerciales.
	Al total	Mesure par absorption atomique à four de graphite après acidification d'une portion d'échantillon à raison de 2 µL HNO_3 par mL d'échantillon. Étalonnage externe à l'aide de dilutions d'une solution étalon commerciale d'aluminium.
	Al total filtré	Comme dans le cas précédent sauf que la portion d'échantillon est filtrée sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) avant l'acidification.
	Al monomère total	Filtration sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) et réaction avec le catéchol violet à pH 5.6, puis mesure de l'absorbance du complexe formé à 590 nm à l'aide d'un autoanalyseur.
	Al monomère organique	Comme dans le cas précédent sauf que l'échantillon est passé sur une colonne à échange de cations avant la réaction colorimétrique.
Ministère des Pêches et des Océans	Fluorures Sulfates	Mesure par chromatographie ionique après filtration sur des membranes (0.45 µm; Millipore). Vérification périodique des résultats de la chromatographie par mesures électrochimiques (électrode sélective aux ions F^-) après décomplexation des fluoro- complexes (tampon TISAB).
	Calcium	Mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme, après acidification à raison de 2 µL HNO_3 par mL d'échantillon.

progressivement augmenté la fréquence des prélèvements au cours de la crue printanière (jusqu'à 2 ou 3 prélèvements par semaine). Cette stratégie d'échantillonnage a permis de bien circonscrire la crue, en particulier la première montée des eaux (figure 3, où se trouvent les dates d'échantillonnage juxtaposées à l'hydrogramme printanier de la rivière Godbout).

Les données brutes relatives à la variation temporelle de la spéciation de l'aluminium ([Al-tot], [Al-dis], [Al-CV], ...) dans les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité figurent dans les appendices 1a, 1b et 1c. Les résultats d'analyse pour d'autres paramètres physico-chimiques y sont également présentés; il ne s'agit pas de la gamme complète de paramètres déterminés (ceux-ci seront compilés et publiés par le ministère des Pêches et des Océans) mais plutôt de ceux qui sont susceptibles d'influencer la spéciation de l'aluminium (pH, [F^-], [SO_4^{-2}], [C-organique], couleur). Des statistiques sommaires pour ces divers paramètres sont présentées dans le tableau 4.

Certaines de ces données physico-chimiques sont reprises sur les figures 4 à 12, qui permettent de visualiser l'évolution temporelle de la qualité de l'eau des rivières au cours du printemps (eaux de surface). L'examen de ces graphiques fait ressortir quelques points saillants:

- La période s'étalant du début février au 10 avril, qui correspond à des débits décroissants (décrue suivant une petite fonte à la fin janvier) suivie d'une période d'étiage prolongée, se caractérise par des valeurs de pH et de couleur relativement stables et des concentrations peu variables en sulfates, en fluorures, en carbone organique ainsi qu'en aluminium dissous.

- Avec le début de la fonte printanière (15 avril), plusieurs paramètres réagissent: certains solutés sont sujets à la dilution attendue (Ca^{+2}; F^-; SO_4^{-2}) alors que d'autres passent par des concentrations maximales (H^+; couleur; carbone organique; aluminium dissous).

- Les trois rivières montrent des baisses appréciables du pH pendant la période de fonte (Figure 4). Pour les rivières aux Rochers et de la Trinité, deux minimums de pH se succèdent à des périodes qui correspondent de près aux deux pics de la crue (Figures 3 et 4). Les valeurs de pH les plus basses se manifestent à l'occasion de la première montée des eaux:

  McDonald, pH 5.26; aux Rochers, pH 4.86; de la Trinité, pH 5.21.

- À ces chutes de pH correspondent des augmentations appréciables de la couleur et des concentrations en carbone organique (Figures 5 et 6).

- Les teneurs en sulfates diminuent du début à la fin de la crue pour les trois rivières. Dans deux cas, cependant, cette diminution se voit précédée d'une légère augmentation des concentrations de sulfates au tout début de la fonte (rivières aux Rochers et de la Trinité - Figures 7b et 7c: 15-24 avril). Une telle augmentation se produit également dans le cas de la rivière McDonald, mais plus tôt (5-26 mars) et de manière plus étalée dans le temps (Figure 7a). Le calcium et les fluorures sont également sujets à la dilution au cours de la fonte et leur comportement ressemble à celui des sulfates (Figures 8 et 9).

- Parallèlement aux changements résumés jusqu'ici, les concentrations en aluminium dissous tendent à augmenter lors de la fonte, et ceci en dépit de l'augmentation appréciable (jusqu'à 25 fois) des débits (Figures 10 à 12). Cette tendance se manifeste davantage dans le cas de la rivière de la Trinité (Figure 12); pour les rivières McDonald et aux Rochers, les

concentrations d'aluminium dissous s'avèrent plus variables que dans le cas de la Trinité (Figures 10 et 11), mais néanmoins plus élevées que pendant la période d'étiage qui a précédé la fonte. Les valeurs moyennes observées pendant le premier pic de la crue (23/4 - 7/5/86) se rangent dans l'ordre:

aux Rochers 6.7 ± 1.5 µM (max. 9.5 µM)
180 ± 40 µg/L (max. 256 µg/L)

> McDonald 5.9 ± 1.3 µM (max. 7.6 µM)
160 ± 35 µg/L (max. 205 µg/L)

> de la Trinité 5.5 ± 0.4 µM (max. 6.2 µM)
148 ± 11 µg/L (max. 167 µg/L)

- Les concentrations en aluminium inorganique monomère passent elles aussi par des valeurs maximales durant la fonte des neiges. Partant de valeurs plutôt faibles (<0.8 µM), les concentrations augmentent dès le début de la fonte et atteignent leur maximum à la même date (3/5/86), dans les trois rivières, ce qui correspond au premier pic de la crue:

  McDonald, 2.3 µM; aux Rochers, 2.4 µM; de la Trinité, 2.4 µM.

  Les concentrations diminuent après cette première montée des eaux; tout en se maintenant à des niveaux supérieurs (1.2 µM) à ceux de la période de la pré-fonte, elles ne montrent pas de réponse évidente lors de la seconde phase de la crue (14/5/86).

- Les teneurs en aluminium organique monomère suivent de près celles en aluminium dissous et montrent elles aussi des valeurs maximales au printemps. Les valeurs moyennes observées durant la première phase de la fonte (23/4 - 7/5/86) sont semblables pour les trois rivières:

  McDonald, 2.8 ± 0.5 µM; aux Rochers, 2.9 ± 1.0 µM; de la Trinité, 2.7 ± 0.3 µM.

A partir des concentrations en aluminium inorganique monomère, et en tenant compte des données physico-chimiques complémentaires (pH, $[F^-]$, $[SO_4^{-2}]$), on a calculé la spéciation théorique de l'aluminium pour les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité (Tableaux 5 à 7). Les calculs indiquent que les concentrations mesurées d'aluminium inorganique monomère dépassent parfois la limite de solubilité de $Al(OH)_3$ (voir la section sur le contrôle des concentrations de l'aluminium, p. 39).

En ce qui concerne les proportions relatives des différentes formes d'aluminium inorganique monomère en solution, la forme anionique, $Al(OH)_4^-$, prédomine nettement dans les trois rivières durant la période de la pré-fonte. Le dihydroxo-complexe, $Al(OH)_2^+$, est la seule autre forme dont la contribution relative dépasse 5%. Dès le début de la fonte, cependant, on assiste à des changements très importants dans la spéciation de l'aluminium. Signalons en particulier la contribution beaucoup plus importante des fluoro-complexes, AlF^{2+} et AlF_2^+, et des hydroxo-complexes cationiques, $AlOH^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$, pendant la fonte. Tel qu'indiquée dans les tableaux 5 à 7, l'importance relative de ces formes d'aluminium croît aux dépens de celle de l'ion aluminate, $Al(OH)_4^-$. Après la fonte, la situation retourne à la normale, c'est-à-dire à celle qui prévalait en hiver, une distribution dominée par $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_2^+$.

Eaux interstitielles

Jusqu'ici, seuls les résultats analytiques pour les eaux de surface ont été considérés. À plusieurs occasions, pendant la période de la pré-fonte, on a également

prélevé de l'eau interstitielle à chaque site (Appendices 1a, 1b et 1c): rivière McDonald (4 éch.), rivière aux Rochers (7 éch.), rivière de la Trinité (9 éch.). Ces prélèvements avaient pour but de suivre l'évolution de la qualité de l'eau à l'intérieur même du gravier des frayères, là où le personnel du MPO avait introduit des oeufs de saumon fertilisés (dans des boîtes de Whitlock-Vibert), à l'automne 1985. Malheureusement, il s'est avéré impraticable de poursuivre ces prélèvements au delà du 25 avril 1986, à cause de problèmes techniques d'échantillonnage durant la période de crue (difficultés à repérer le tuyau menant au dispositif d'échantillonnage enfoui dans le gravier). La comparaison entre les eaux interstitielles et les eaux surnageantes se limite alors à la période de la pré-fonte (4/2 - 25/4/86.

Pour chaque date de prélèvement, on a comparé la qualité de l'eau interstitielle à celle de l'eau de surface (test de Student sur des observations pairées). Cette comparaison, menée sur l'ensemble des résultats pour les trois rivières ($N = 20$), a mis en évidence relativement peu de différences entre les deux types d'échantillon. En effet, pour plusieurs paramètres (carbone organique, F^-, SO_4^{-2}, Ca^{+2}), les deux types d'eau se confondent ($P \leq 0.05$). Selon le même seuil statistique, la couleur de l'eau, le pH ainsi que [Al-monomère] sont plus élevés dans les eaux surnageantes que dans les eaux interstitielles, mais les différences absolues entre les deux types d'échantillon demeurent faibles pour ces trois paramètres (Tableau 8). Il s'ensuit que l'évolution temporelle de tous ces paramètres dans les eaux interstitielles suit sensiblement les mêmes tendances que celles déjà décrites pour les eaux de surface. Seul l'aluminium total (dosé sur des échantillons non filtrés) démontre des écarts qui sont à la fois statistiquement significatifs et quantitativement importants, les concentrations en aluminium total étant parfois beaucoup plus élevées dans les eaux interstitielles (Tableau 8). Ceci refléterait la présence dans l'échantillon de particules fines, entraînées par l'action de la pompe employée pour l'échantillonnage.

La composition physico-chimique des eaux interstitielles et celle des eaux surnageantes étant tout à fait comparables (pour les échantillons filtrés), il n'est pas surprenant de constater que la spéciation calculée pour l'aluminium inorganique monomère s'avère elle aussi pratiquement identique dans les deux types d'échantillon (Tableaux 5 à 7: comparer les lignes pairées, (S) et (I), pour chaque date de prélèvement). La forme anionique, $Al(OH)_4^-$, et le dihydroxo-complexe, $Al(OH)_2^+$, prédominent dans tous les échantillons d'eau interstitielle (> 85% dans 16 des 20 échantillons). Vers la fin d'avril (17/4 - 25/4/86), on note le début d'un changement vers les fluoro-complexes et les hydroxo-complexes cationiques, tout comme il s'en produit dans les eaux surnageantes.

En résumé, la qualité des eaux interstitielles semble suivre de très près celle des eaux surnageantes, sans décalage ni atténuation par rapport aux fluctuations qui se produisent dans ces dernières. Il s'agirait de lits de graviers bien irrigués par les eaux de rivières surnageantes, du moins dans leurs premiers 15 à 20 cm.

ÉTUDE EXTENSIVE

Comme complément à l'étude intensive des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, on a aussi prélevé, à quatre occasions (février, mai, juillet et octobre), des échantillons d'eau aux embouchures de 13 autres rivières à saumons faisant partie du réseau de surveillance du ministère des Pêches et des Océans (Tableau 2). Les résultats analytiques de

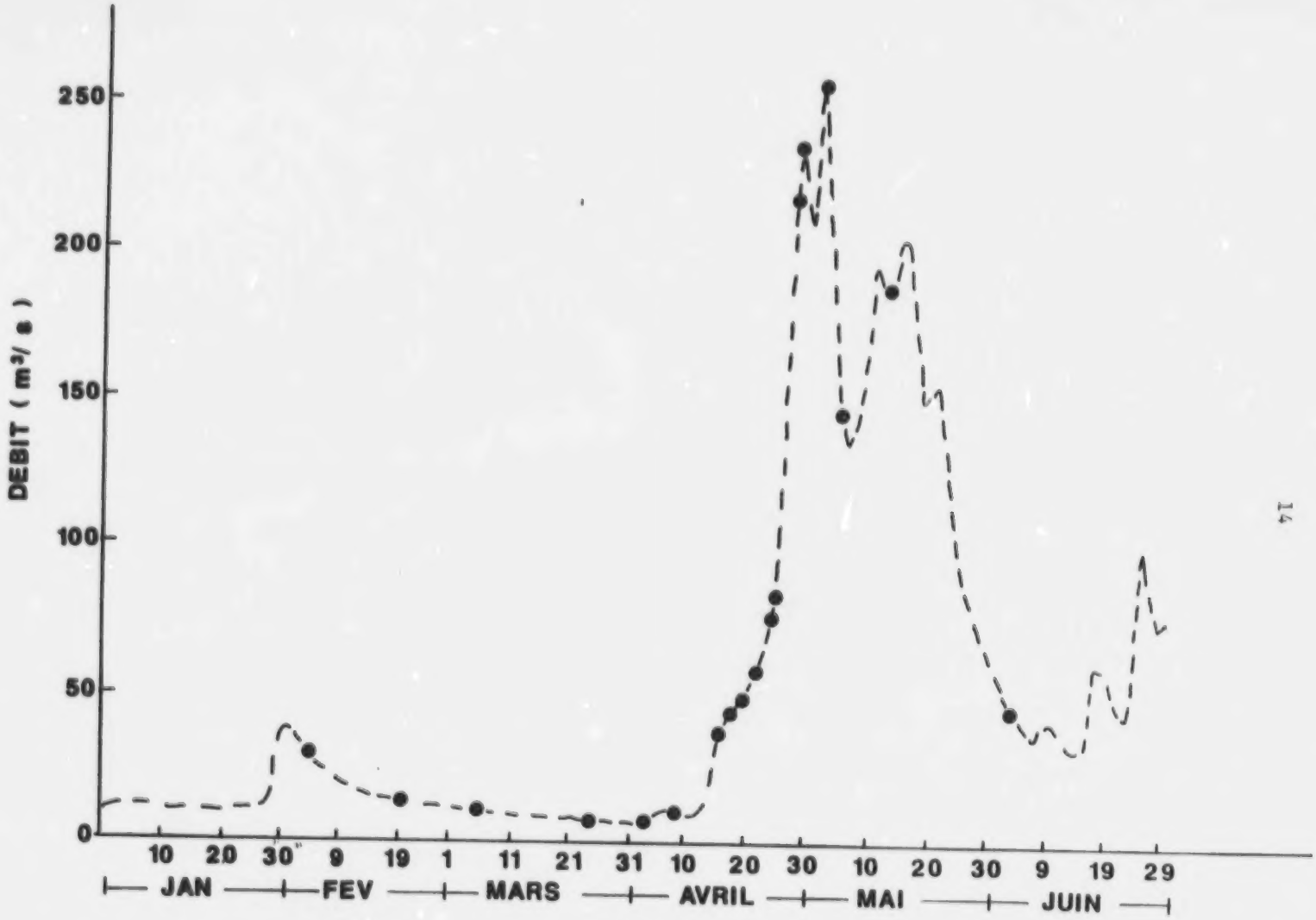


Figure 3. Débits journaliers moyens de la rivière Godbout (janvier - juin, 1986). Les dates d'échantillonnage des rivières aux Rochers et/ou de la Trinité sont indiquées par le symbole (⊕) (cf. tableau 1).

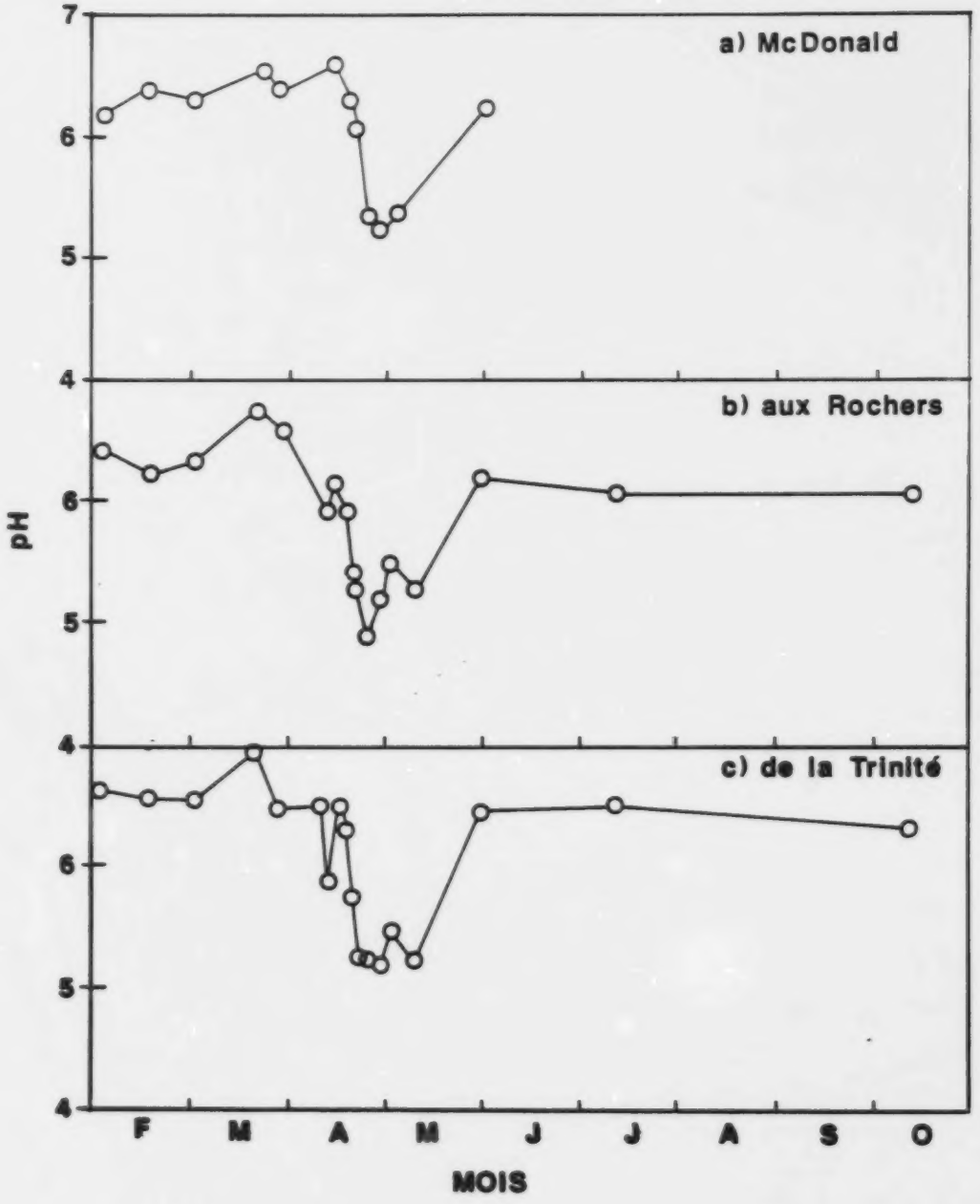


Figure 4. Étude intensive; variation temporelle du pH des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

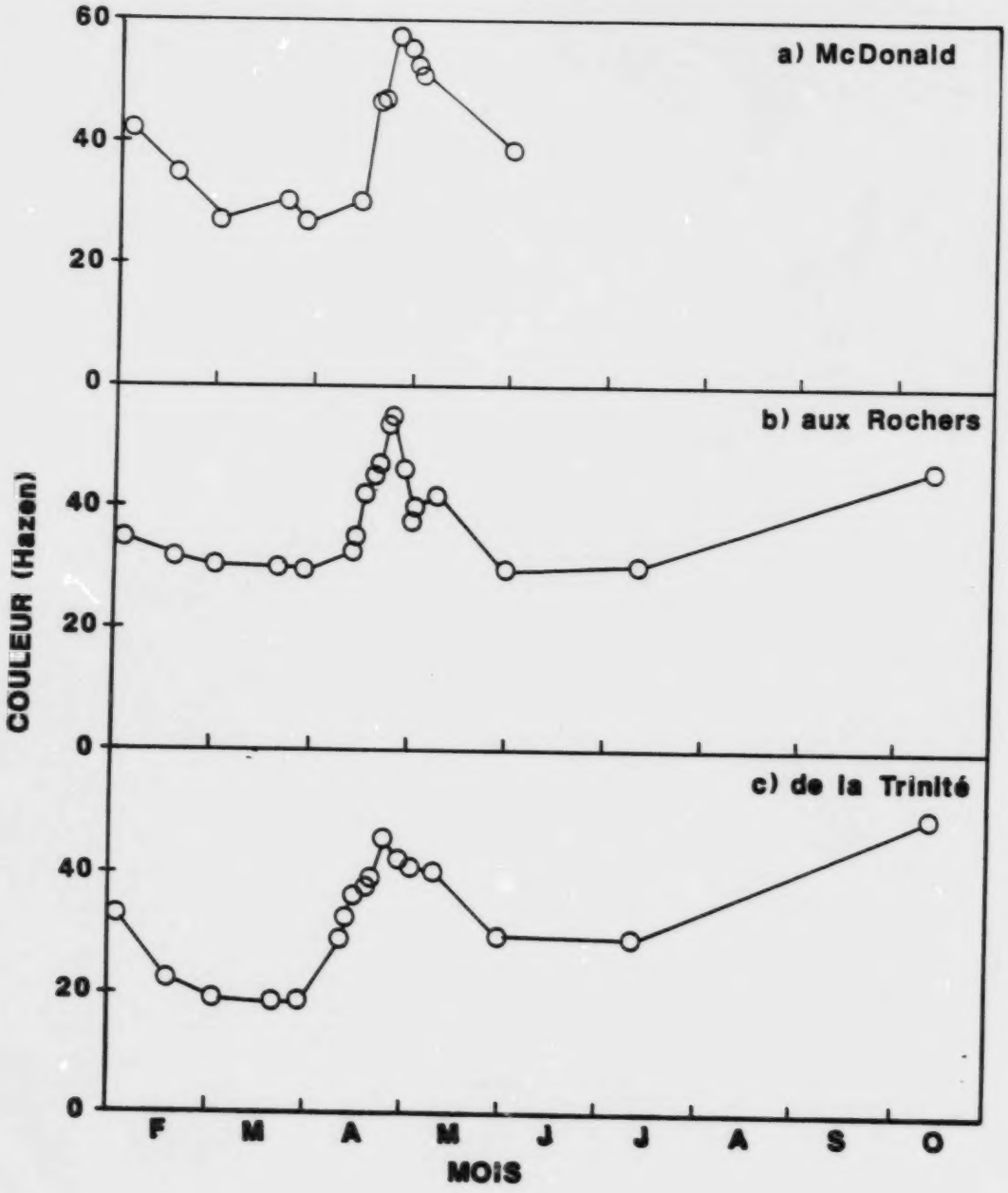


Figure 5. Étude intensive; variation temporelle de la couleur des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

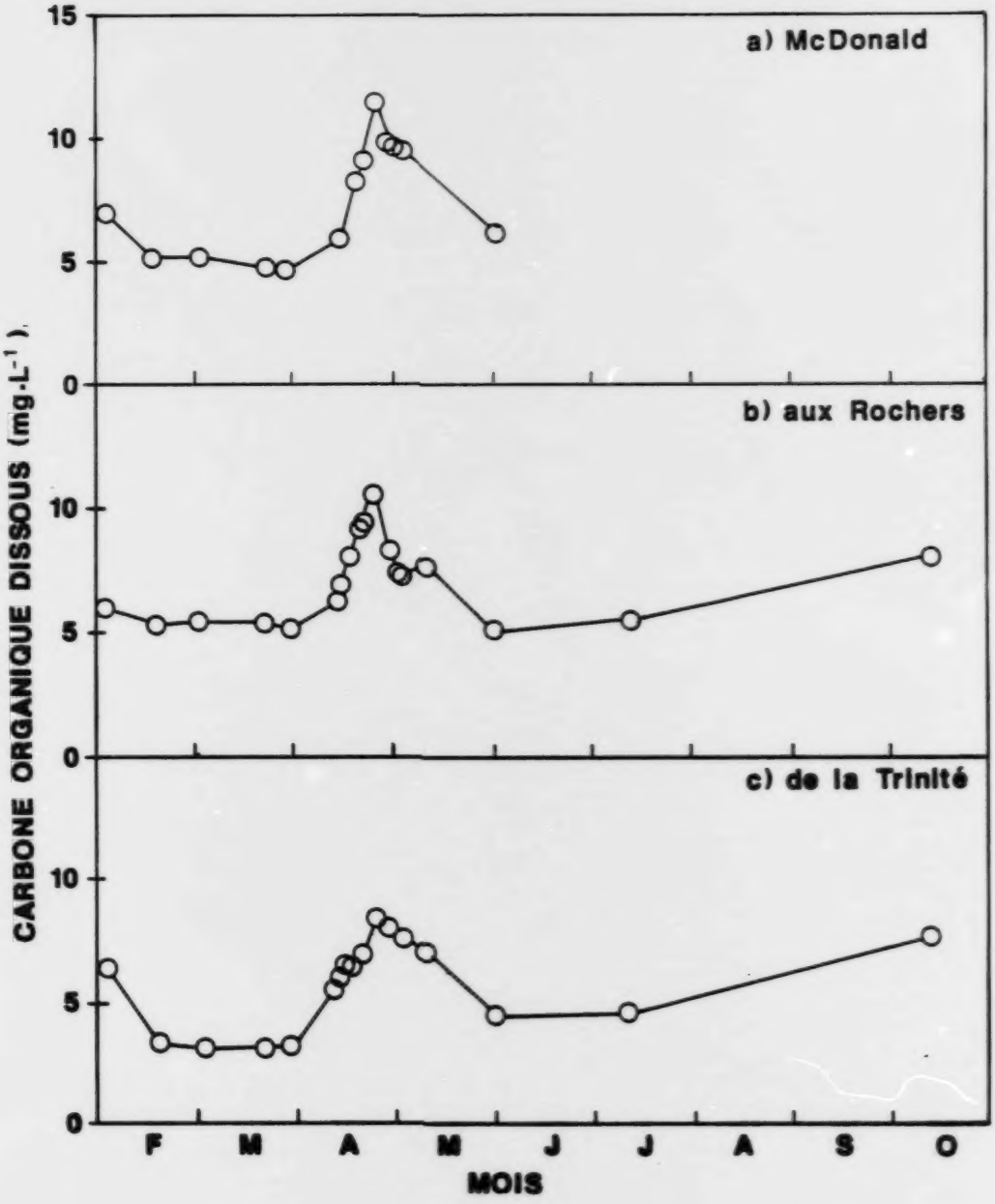


Figure 6. Étude intensive; variation temporelle du carbone organique des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

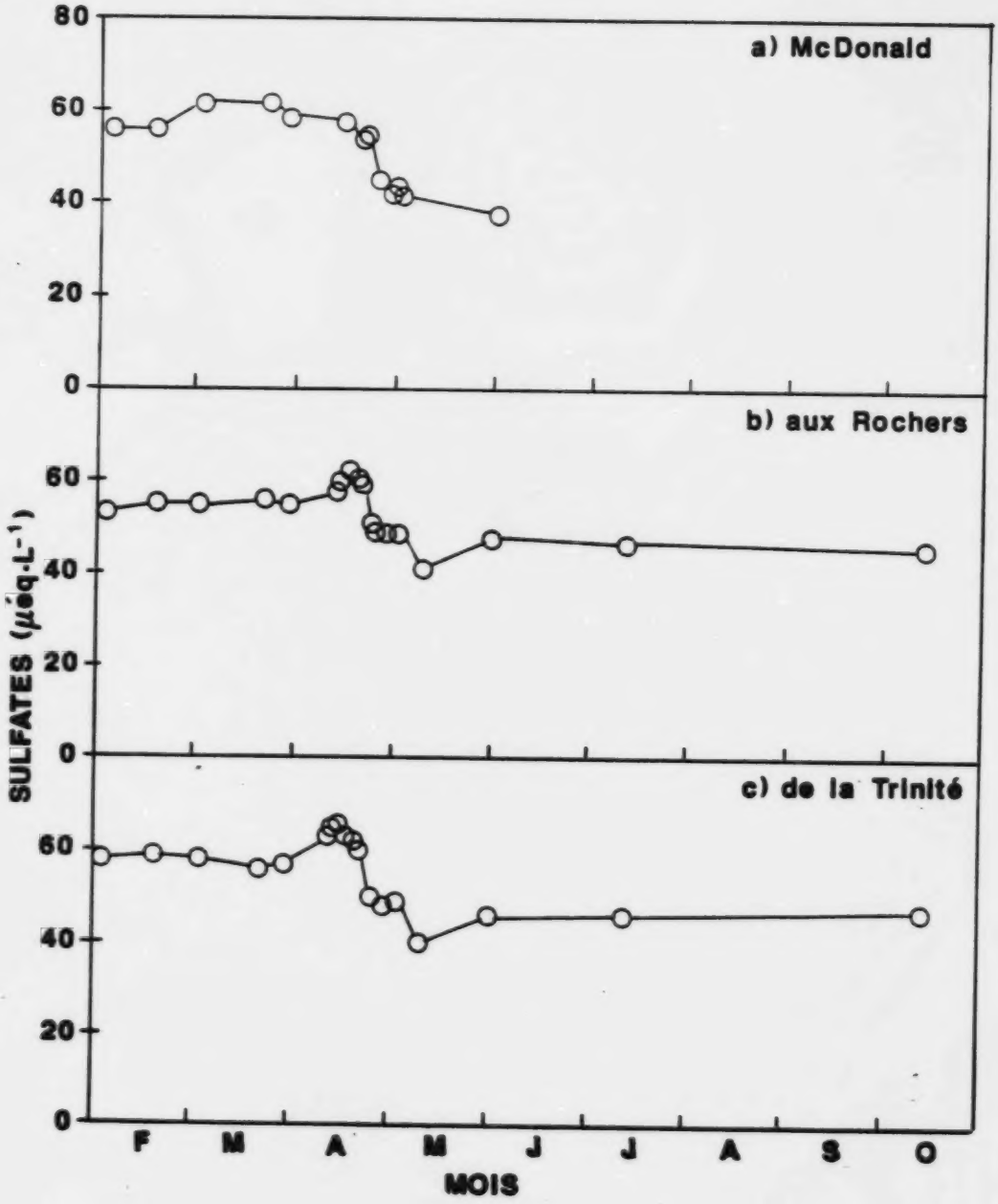


Figure 7. Étude intensive; variation temporelle des sulfates des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

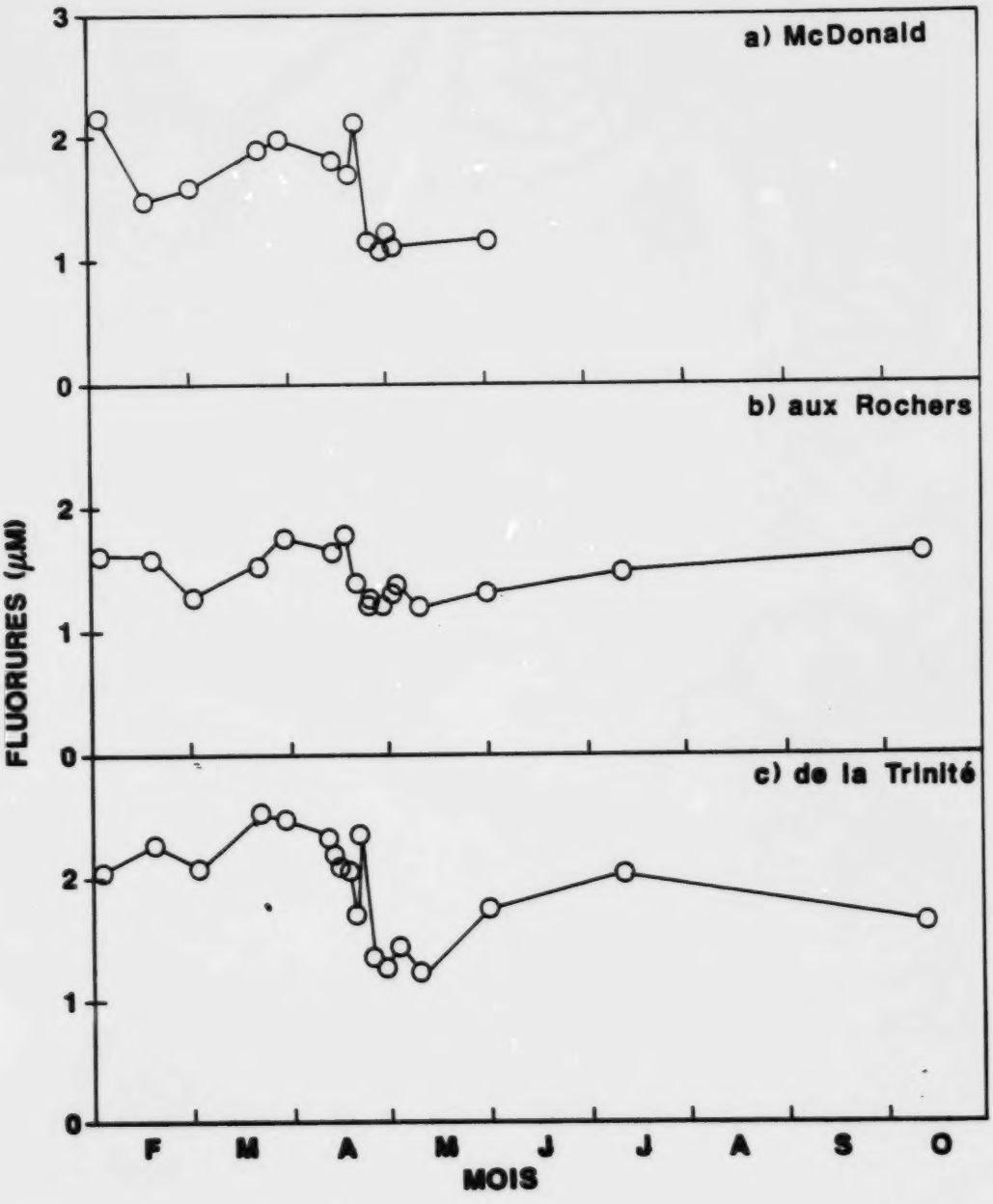


Figure 8. Étude intensive; variation temporelle des fluorures des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

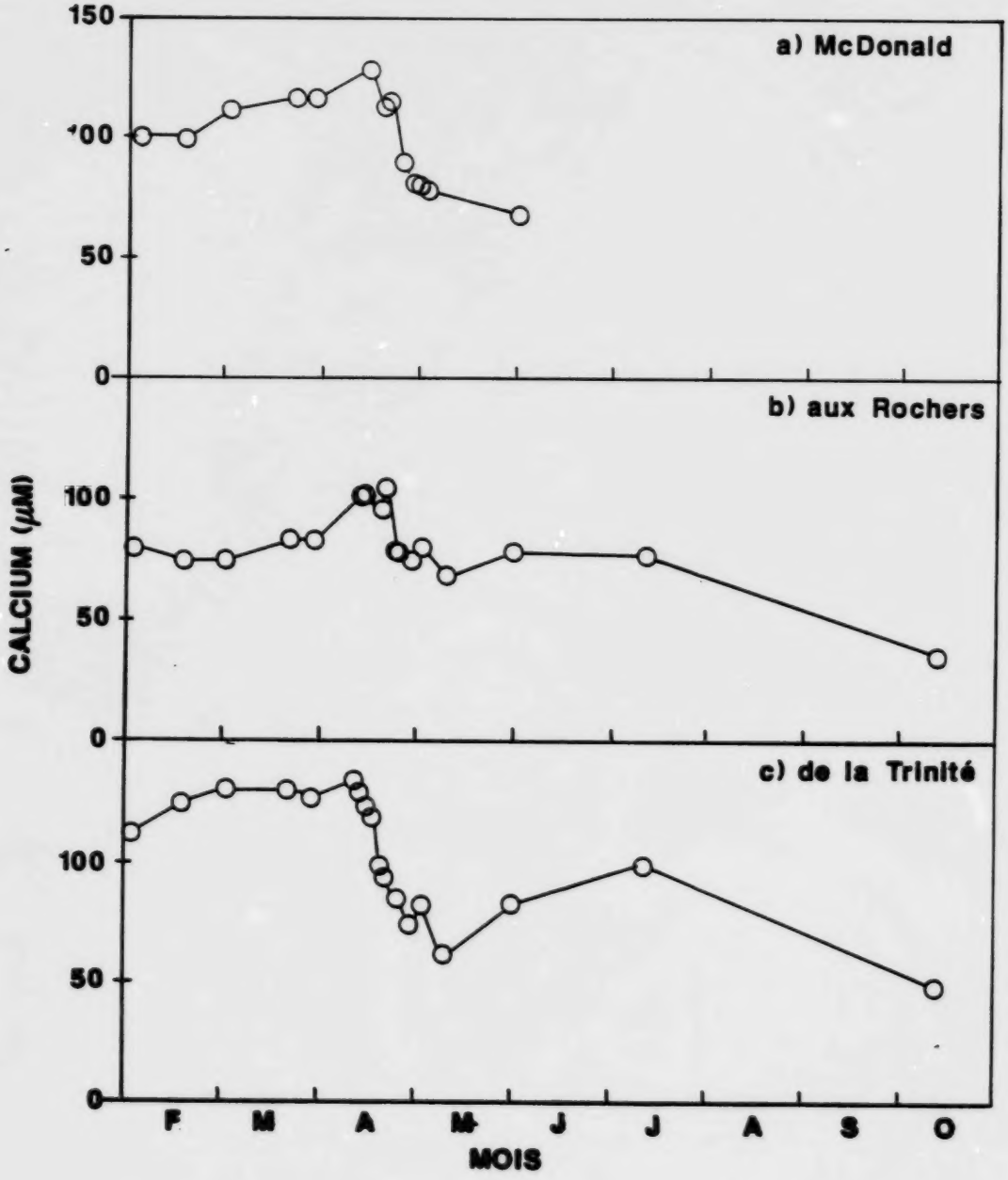


Figure 9. Étude intensive; variation temporelle du calcium des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

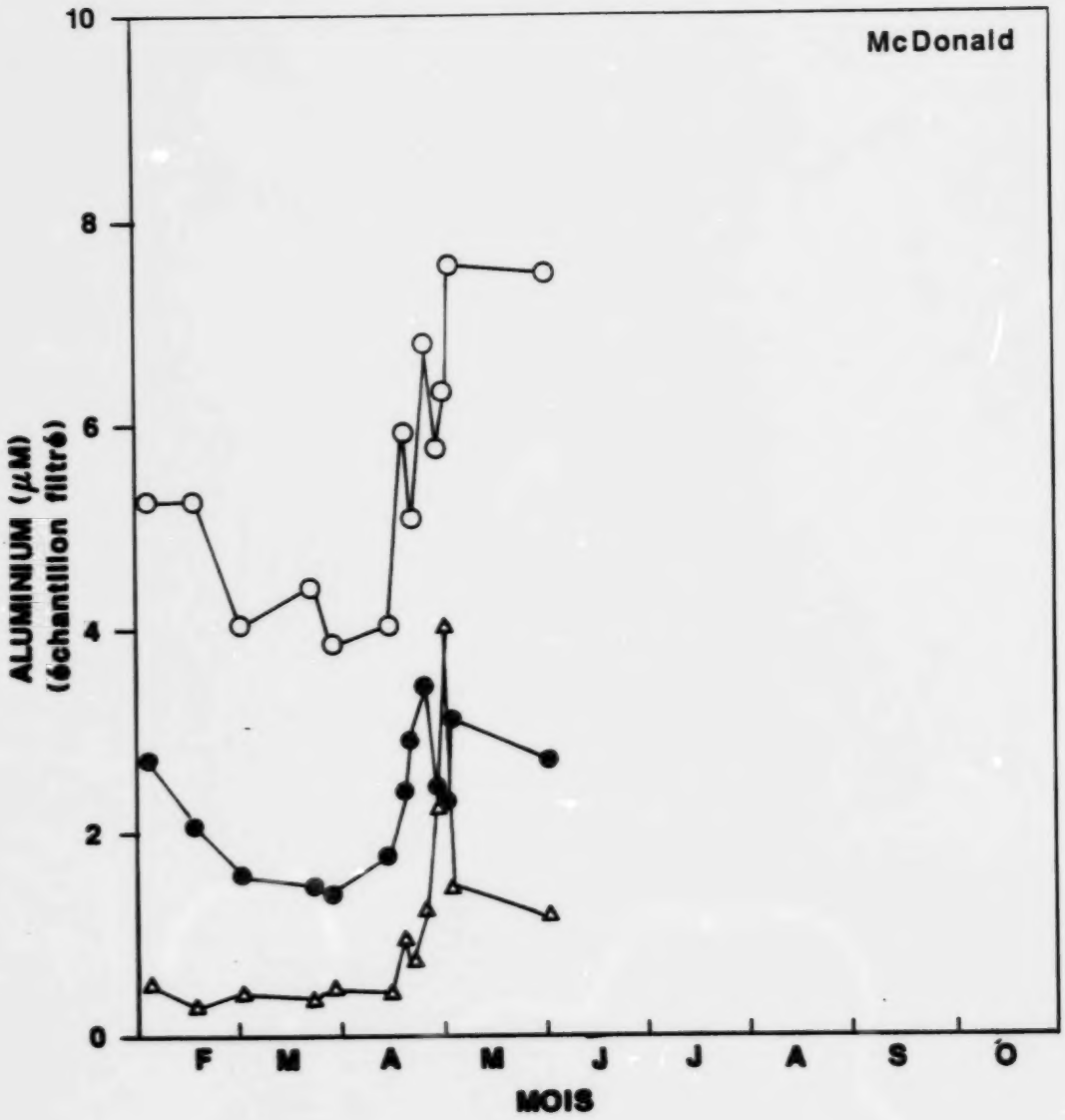


Figure 10. Étude intensive; variation temporelle de l'aluminium dissous (O), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière McDonald.

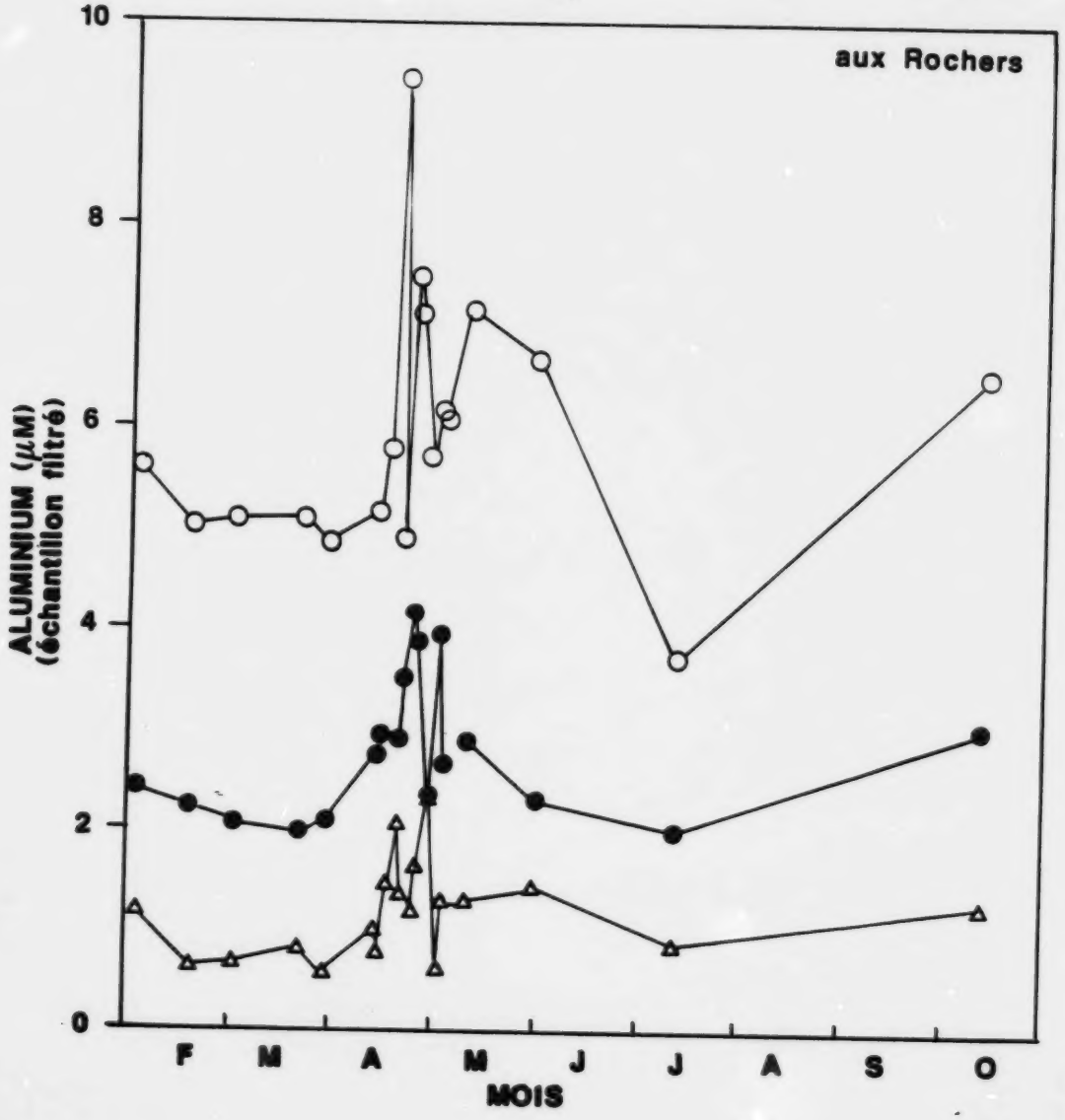


Figure 11. Étude intensive; variation temporelle de l'aluminium dissous (O), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière aux Rochers.

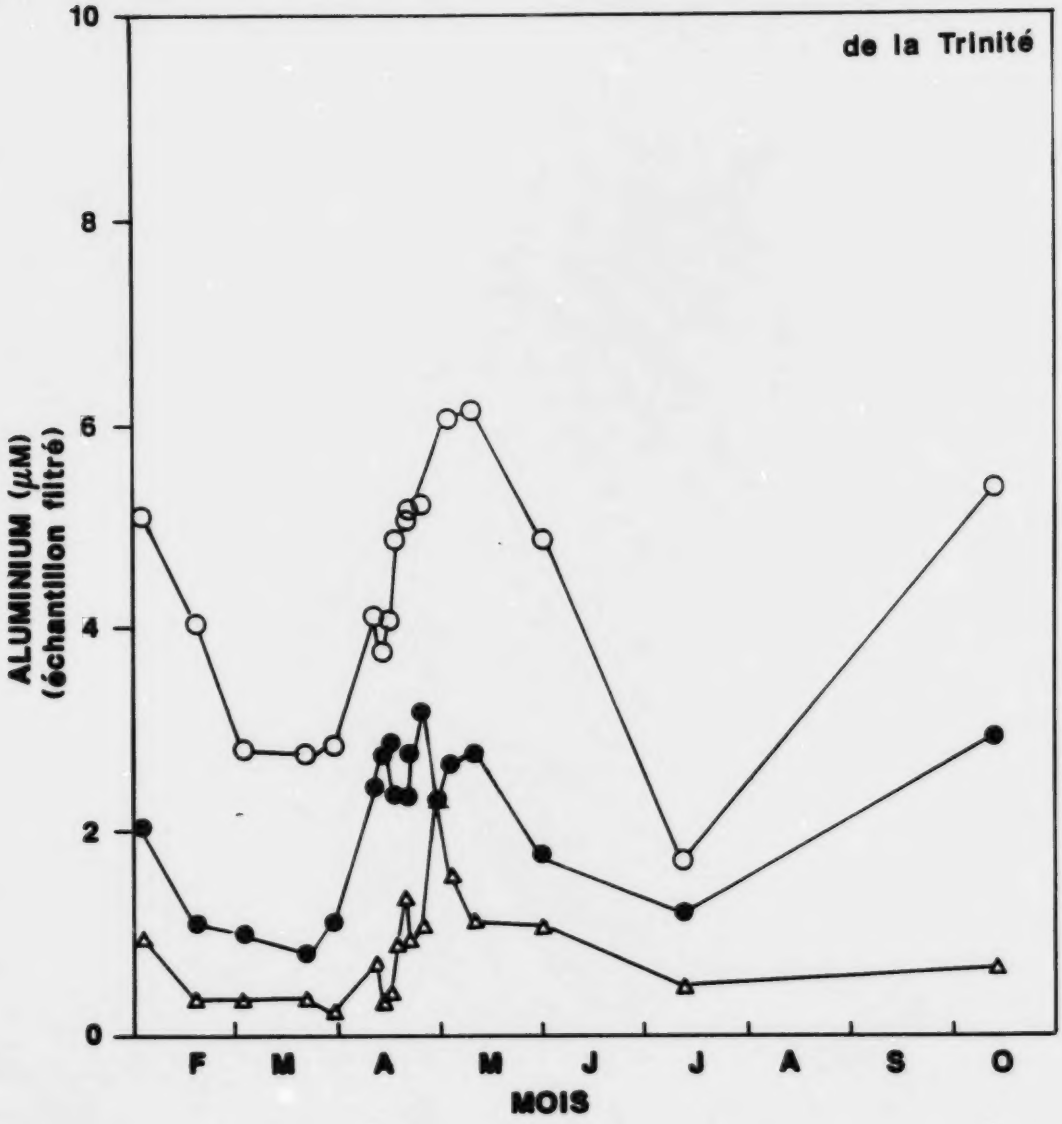


Figure 12. Etude intensive; variation temporelle de l'aluminium dissous (O), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (△): rivière de la Trinité.

Tableau 4. Qualité physico-chimique des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - données statistiques sommaires.

	Rivière					
	McDonald		aux Rochers		de la Trinité	
Paramètre [a], [b]	moyenne (± s)	étendue	moyenne (± s)	étendue	moyenne (± s)	étendue
C-organique	7.5 ± 2.3	4.7 - 11.5	7.3 ± 1.8	5.1 - 10.6	5.9 ± 1.8	3.1 - 8.5
couleur	42 ± 11	27 - 57	39 ± 8	30 - 55	33 ± 9	19 - 50
fluorures	1.6 ± 0.4	1.1 - 2.1	1.5 ± 0.2	1.2 - 1.8	1.9 ± 0.4	1.2 - 2.5
sulfates	52 ± 8	38 - 62	52 ± 6	41 - 63	55 ± 8	40 - 66
pH	5.76	5.3 - 6.6	5.49	4.9 - 6.7	5.46	5.2 - 6.9
Al-tot	6.4 ± 1.1	4.9 - 7.8	7.1 ± 1.8	4.0 - 10.5	5.7 ± 1.9	2.9 - 9.8
Al-dis	5.5 ± 1.3	3.9 - 7.6	5.9 ± 1.3	3.7 - 9.5	4.4 ± 1.3	1.7 - 6.2
Al-CV	3.5 ± 1.4	1.9 - 6.3	4.0 ± 0.9	2.7 - 5.5	3.0 ± 1.1	1.2 - 4.7
Al-CVR	2.3 ± 0.6	1.4 - 3.5	2.8 ± 0.7	2.0 - 4.2	2.1 ± 0.8	0.8 - 3.2
Al-ech	1.1 ± 1.0	0.3 - 4.0	1.2 ± 0.5	0.6 - 2.4	0.9 ± 0.5	0.3 - 2.4
Al-poly	2.1 ± 0.9	0.0 - 3.6	2.0 ± 1.0	0.0 - 4.5	1.5 ± 0.6	0.0 - 2.6
(Al-ech/Al-dis) x 100	19 ± 16	6 - 64	20 ± 7	10 - 42	18 ± 6	9 - 29
(Al-ech/Al-CV) x 100	28 ± 14	13 - 64	30 ± 8	14 - 51	28 ± 9	12 - 50
(Al-poly/Al-dis) x 100	39 ± 16	0 - 58	32 ± 12	0 - 47	33 ± 16	1 - 63

[a] Toutes les concentrations sont exprimées en µmoles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unité Hazen), le pH et les sulfates (µéq/L).

[b] Al-CV : aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR : aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech : aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot : aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis : aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié);
Al-poly : aluminium polynucléaire + aluminium organique réfractaire = Al-dis - Al-CV.

Tableau 5. Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière McDonald, 1986.

type d'échantillon[a]	Date	[Al][b]	Contribution relative (%)					
		(µM)	Al^{3+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{2+}	AlF_2^+
S	05/02	0.51*	-	3	30	54	4	9
S	19/02	0.29	-	1	17	81	-	-
S	05/03	0.45*	-	1	20	78	-	1
S	26/03	0.37	-	-	9	91	-	-
I		0.71*	-	1	10	89	-	-
S	01/04	0.48*	-	2	16	81	-	1
I		0.37	-	1	13	85	-	1
S	18/04	0.44	-	-	6	94	-	-
S	23/04	0.96*	-	1	20	76	1	2
I		1.00*	-	2	22	73	1	2
S	25/04	0.78*	-	4	33	47	5	11
I		1.37*	1	6	41	37	6	9
S	29/04	1.26	9	18	30	2	27	14
S	03/05	2.26	14	24	30	1	24	7
S	05/05	2.18*	8	20	36	2	23	11
S	07/05	1.49	9	20	34	2	24	11
S	05/06	1.22*	-	2	26	69	1	2

[a] S: eau surnageante; I: eau interstitielle.

[b] Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide $Al(OH)_3(s)$ (Gibbsite microcristalline).

Tableau 6. Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière aux Rochers, 1986.

Type d'échantillon	Date	[Al]ᵇ	Contribution relative (%)						
		(µM)	Al^{3+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{2+}	AlF_2^+	$AlSO_4^+$
S	04/02	1.19*	-	1	13	85	-	1	-
S	20/02	0.63*	-	2	26	67	2	3	-
I		0.56*	-	2	26	68	2	2	-
S	05/03	0.66*	-	1	18	79	1	1	-
I		0.26	-	2	22	70	2	4	-
S	25/03	0.82	-	-	3	97	-	-	-
I		0.67	-	-	3	97	-	-	-
S	02/04	0.59	-	-	7	93	-	-	-
I		0.41	-	1	13	85	-	1	-
S	17/04	1.04*	-	8	41	25	10	16	-
I		0.60	2	9	39	15	14	21	-
S	18/04	0.78*	-	3	31	58	3	5	-
I		0.56*	-	4	33	52	4	7	-
S	21/04	1.48*	1	7	40	23	11	18	-
I		1.37*	2	10	36	8	19	25	-
S	24/04	2.08*	8	19	34	2	25	12	-
S	25/04	1.48*	10	18	25	1	30	16	-
S	28/04	1.19	20	14	7	-	43	16	-
S	29/04	1.63	24	16	8	-	40	11	1
S	03/05	2.41	17	24	26	-	26	7	-
S	06/05	0.63	5	13	28	2	27	25	-
S	07/05	1.30	6	16	33	3	25	17	-
S	14/05	1.30	11	19	25	-	30	15	-
S	04/06	1.44*	-	3	28	64	2	3	-
S	16/07	0.85*	-	4	35	51	4	6	-
S	17/10	1.26*	1	4	35	49	4	7	-

ᵃ S: eau surnageante; I: eau interstitielle.

ᵇ Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide $Al(OH)_3(s)$ (Gibbsite microcristalline).

Tableau 7. Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique, rivière de la Trinité, 1986.

Type d'échantillon[a]	Date	[Al][b] (µM)	Contribution relative (%)					
			Al^{3+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{2+}	AlF_2^+
S	04/02	0.96*	-	-	6	94	-	-
I		0.74	-	-	4	96	-	-
S	20/02	0.37	-	-	8	92	-	-
I		0.33	-	-	8	92	-	-
S	06/03	0.37	-	-	8	92	-	-
I		0.41	-	-	9	91	-	-
S	25/03	0.40	-	-	1	99	-	-
I		0.52	-	-	1	99	-	-
S	02/04	0.26	-	-	11	87	-	-
I		0.41	-	-	11	87	-	1
S	15/04	0.74*	-	-	10	89	-	1
I		0.52	-	-	9	90	-	1
S	17/04	0.34	1	7	34	19	12	27
I		0.56	1	7	34	16	14	28
S	19/04	0.45	-	-	10	89	-	1
I		0.67*	-	-	12	87	-	1
S	21/04	0.93*	-	2	20	74	1	3
I		0.97*	-	2	21	73	1	3
S	24/04	1.37*	2	10	39	12	15	22
S	25/04	0.96	2	8	32	9	18	31
S	29/04	1.11	10	16	18	-	36	20
S	03/05	2.38	15	23	26	1	27	8
S	07/05	1.59	6	17	35	3	24	15
S	14/05	1.15	11	17	21	1	33	17
S	04/06	1.11*	-	1	10	89	-	-
S	16/07	0.49	-	-	9	91	-	-
S	17/10	0.71*	-	-	20	77	1	2

[a] S: eau surnageante; I: eau interstitielle.

[b] Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide $Al(OH)_3(s)$ (Gibbsite microcristalline).

Tableau 8. Comparaison globale des eaux interstitielles et des eaux surnageantes - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

Paramètre	Concentrations moyennes[a,b]		
	Eaux surnageantes (S)	Eaux interstitielles (I)	Ecart[c] (S-I)
C-organique	5.69	5.67	n.s.
couleur	31.5	30.4	+ 1.1**
fluorures	1.94	1.93	n.s.
sulfates	58.9	59.1	n.s.
H^+	0.53 (pH 6.28)	0.62 (pH 6.21)	- 0.09*
Al-tot	5.54	7.54	- 2.0**
Al-dis	4.49	4.62	n.s.
Al-CV	2.75	2.64	+ 0.11*
Al-CVR	2.08	1.99	+ 0.09*
Al-ech	0.67	0.65	n.s.

[a] Toutes les concentrations sont exprimées en µmoles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unité Hazen) et les sulfates (µéq/L).

[b] Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

[c] Test de Student sur des observations pairées: n.s. = écart non significatif ($P \geq 0.05$);
* = écart significatif ($p \leq 0.05$); ** = écart très significatif ($p \leq 0.01$).

cette campagne d'échantillonnage extensif figurent dans le tableau 9, regroupés par rivière en passant de la Haute Côte-Nord vers la Basse Côte-Nord.

À ces 52 échantillons (13 rivières x 4 saisons) on a ajouté 8 autres échantillons provenant des rivières aux Rochers et de la Trinité (2 rivières x 4 saisons); la rivière McDonald n'ayant pas été échantillonnée à l'automne 1987, on n'a pu l'inclure dans l'analyse (n = 13 + 2 = 15). En intégrant ces 2 dernières à l'étude extensive, on n'a considéré que les 4 dates d'échantillonnage "communes" aux autres rivières. Afin de vérifier si, à l'intérieur de ce regroupement de 15 rivières, il y en avait qui se différenciaient les unes des autres, on a ensuite soumis l'ensemble des données physico-chimiques à une analyse de variance à un critère (critère = rivière). Le test de Scheffe a été retenu pour identifier les différences significatives entre rivières.

Cette analyse a permis de classer les rivières en ordre de concentrations croissantes, selon divers paramètres physico-chimiques. Cependant, partant de seulement 4 prélèvements par rivière et devant la géologie relativement homogène de la Côte-Nord, elle n'a mis en évidence que relativement peu de différences significatives de comportement ($P < 0.05$; test de Scheffe). Pour certains paramètres reliés à la spéciation de l'aluminium ([Al-monomère], [Al-monomère organique]), les rivières Natamek et Pigou se distinguent des autres rivières (concentrations élevées); pour les autres paramètres relatifs à la spéciation de l'alumialum, aucune rivière ne se détache des autres. Pour les sulfates, c'est la rivière Mistassini qui se différencie clairement de plusieurs autres rivières de la Côte-Nord (concentrations élevées). Dans le cas des fluorures, deux regroupements se dessinent: les rivières Mistassini, Musquaro, Laval, du Petit Mécatina et des Escoumins ont des teneurs en fluorures significativement plus élevées que les rivières au Tonnerre, Jupitagon, Watshishou et Etamamiou. La variabilité intra-rivière (c'est-à-dire saisonnière) aurait pu masquer des différences entre rivières. Puisqu'il n'y avait qu'une seule donnée par rivière par saison, il n'était pas possible de faire une analyse de variance à deux critères (rivière; saison) pour élucider ce point. Comme autre approche, pour minimiser l'effet de la variation saisonnière, on a retranché les données du printemps (la saison la plus différente des autres) et répété l'analyse de variance à un critère (n = 15 rivières x 3 saisons = 45; critère = rivière, $P \leq 0.05$, test de Scheffe). Les résultats de cette deuxième analyse se sont avérés sensiblement identiques à ceux de la première (Appendice 3).

Dans un deuxième temps, afin d'identifier des variations saisonnières de la composition physico-chimique des 15 rivières, on a répété l'analyse de variance en considérant toutes les rivières ensemble et en cherchant l'influence du mois de prélèvement. Selon cette approche, chaque paramètre a été examiné séparément (Tableau 10): pour l'ion H^+, les échantillons prélevés au mois de mai (printemps) sont statistiquement différents (concentrations plus élevées) de ceux récoltés en février ou en juillet, alors que pour l'aluminium dissous c'est l'été qui se démarque par rapport à l'hiver et au printemps. Ce sont les 2 paramètres pour lesquels les différences saisonnières sont les plus évidentes.

Finalement, à partir des données physico-chimiques disponibles pour chaque rivière, on a calculé la spéciation théorique de l'aluminium inorganique monomère pour chaque prélèvement saisonnier (Tableau 11). Les calculs indiquent que les concentrations en aluminium dépassent parfois la limite de solubilité de son hydroxyde, $Al(OH)_3(s)$. Pour visualiser cette situation, on peut

porter en graphique les valeurs calculées pour pAl (= -log[Al^{3+}]) en fonction du pH (Figure 13). Les limites théoriques de solubilité pour différentes formes de $Al(OH)_3(s)$ sont indiquées sur cette figure par les droites A, B et C; pour une droite donnée, les cas d'insaturation se trouvent au-dessus de la droite, et les cas de sursaturation au-dessous. L'ensemble des points se groupent autour de la droite B (gibbsite microcristalline), les cas de sursaturation apparente étant cependant plus nombreux que ceux d'insaturation (surtout dans la gamme intermédiaire de pH: 5.5 - 6.5). Dans le cas des rivières au Tonnerre, Jupitagon, Mistassini et du Gros Mécatina, tous les échantillons sont au moins légèrement sursaturés par rapport à la gibbsite microcristalline; pour les autres rivières, le degré de saturation change d'une saison à l'autre. Seule la rivière du Petit Mécatina ne montre jamais d'état de sursaturation par rapport à cette forme solide de $Al(OH)_3$.

Pour plusieurs rivières, la répartition de l'aluminium inorganique entre ses différentes formes monomères s'avère plutôt stable, c'est-à-dire qu'il semble y avoir relativement peu de variation saisonnière. Parmi celles qui font exception à cette généralisation, et qui montrent une spéciation d'aluminium variable dans le temps, mentionnons les rivières Matamek, Pigou, au Tonnerre et Jupitagon (Tableau 11). Comme on aurait pu s'y attendre, ce sont surtout les échantillons prélevés au printemps qui se différencient de ceux obtenus aux autres saisons.

En faisant abstraction de cette variabilité temporelle, on note des variations importantes de la spéciation d'aluminium dans l'espace, c'est-à-dire entre rivières. Deux grandes classes de rivières se dégagent de l'analyse. Dans la première, on trouve plusieurs rivières dont le comportement géochimique ressemble à celui déjà décrit pour les 3 rivières qui ont fait l'objet de l'échantillonnage intensif (McDonald, aux Rochers et de la Trinité). En effet, ce sont les formes $Al(OH)_4^-$ et, à degré moindre, $Al(OH)_2^+$ qui dominent la spéciation de l'aluminium inorganique dans les rivières des Escoumins, Laval, Mistassini, Washitshou, Ntamaniou, au Tonnerre et du Petit Mécatina. A celles-ci s'ajoute une seconde classe de rivières où les fluoro-complexes et les hydroxo-complexes cationiques assument une importance appréciable, même pour les prélèvements hors printemps; il s'agit des rivières Matamek, Pigou, de la Corneille, Musquaro et du Gros Mécatina.

DISCUSSION

GÉOCHIMIE PRINTANIERE DES RIVIERES DE LA COTE-NORD: ION H^+

De tous les paramètres géochimiques suivis dans l'étude des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, c'est le pH qui montre le comportement le plus intéressant. En effet, les trois rivières subissent chacune des baisses appréciables du pH pendant la période de fonte (Figure 4), ce qui n'est pas surprenant en soi, mais l'augmentation de la concentration en ions H^+ se voit accompagnée d'une dilution prononcée des anions d'acides forts (NO_3^-, SO_4^{-2}). Les chutes de pH correspondent plutôt à des augmentations de la couleur et des concentrations en carbone organique, ce qui suggère une implication importante des acides organiques dans la dépression printanière du pH.

Afin d'examiner cette question en profondeur, nous avons vérifié dans quel sens les rapports {SO_4 / (Ca + Mg)} et {NO_3 / (Ca + Mg)} ont changé durant la fonte. En

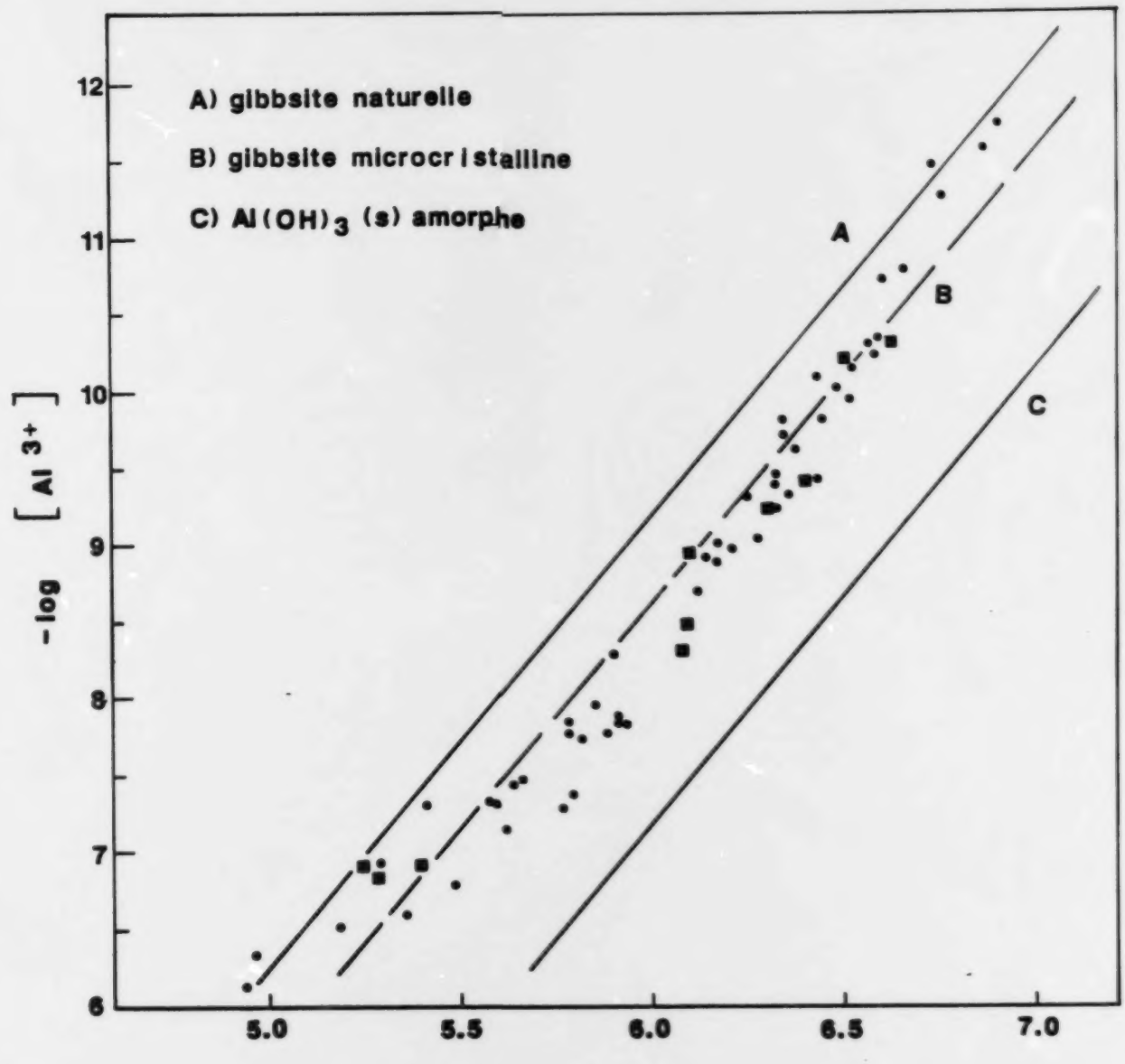


Figure 13. Etude extensive - relation entre pAl^{3+} et le pH. Les carrés correspondent aux rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité; les ronds correspondent aux 13 autres rivières de la Côte-Nord.

Tableau 9. Résultats analytiques pour l'échantillonnage extensif: autres rivières à saumon de la Côte-Nord (1986).

Échantillon	Date	Concentrations[a], C org (mg/l)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)	pH	couleur (Hazen)	SO_4 (µéq/l)
Des Escoumins	06/2	4.1	2.7	1.11	0.93	0.19	4.19	2.78	6.73	23	61
Des Escoumins	14/5	5.3	1.6	1.96	1.37	0.59	6.37	5.04	6.44	31	50
Des Escoumins	16/7	7.2	2.5	1.63	1.23	0.40	13.79	3.08	6.89	44	42
Des Escoumins	17/10	5.5	3.0	1.11	0.67	0.44	3.19	2.26	6.86	34	47
Laval	06/2	7.8	3.3	2.37	1.70	0.67	11.23	8.93	6.59	42	70
Laval	14/5	6.3	1.8	2.67	1.82	0.85	13.42	11.53	6.35	35	44
Laval	16/7	6.2	2.3	1.29	0.96	0.33	[illegible].01	2.96	6.75	32	44
Laval	17/10	6.9	2.7	1.85	1.30	0.55	8.01	6.04	6.37	41	46
Mistassini	06/2	7.2	3.1	3.37	2.45	0.93	8.12	6.78	6.27	40	74
Mistassini	14/5	6.7	2.6	3.71	2.48	1.22	9.60	7.49	6.42	38	55
Mistassini	16/7	5.8	3.1	2.28	1.51	0.77	5.56	3.97	6.44	32	60
Mistassini	17/10	6.6	3.3	2.85	2.22	0.63	7.63	5.45	6.44	40	61
Matamek	04/2	8.3	1.3	5.86	3.74	2.11	9.67	9.23	5.76	51	49
Matamek	13/5	9.1	0.8	6.00	3.67	2.33	6.37	3.97	4.94	51	43
Matamek	15/7	7.8	0.8	5.05	2.95	2.10	6.23	5.34	5.49	40	40
Matamek	16/10	11.2	1.6	7.12	4.82	2.30	10.60	10.12	5.20	71	43
Pigou	04/2	10.5	1.1	6.45	4.48	1.96	12.08	10.27	5.80	60	59
Pigou	13/5	7.7	0.9	4.89	3.19	1.70	7.82	7.12	4.97	47	33
Pigou	15/7	6.6	1.8	2.90	2.09	0.82	5.56	4.19	6.51	37	50
Pigou	16/10	13.0	1.2	7.82	5.49	2.33	12.60	10.23	5.36	89	44
Au Tonnerre	04/2	6.8	0.7	4.23	3.00	1.22	7.97	6.86	6.42	41	45
Au Tonnerre	13/5	5.3	0.5	3.45	2.30	1.15	4.71	3.08	5.91	32	28
Au Tonnerre	15/7	4.3	0.6	2.00	1.29	0.71	2.59	2.22	6.53	25	31
Au Tonnerre	16/10	5.2	0.6	2.63	1.85	0.78	5.56	4.34	6.58	33	34
Jupitagon	04/2	8.5	0.7	5.00	3.89	1.11	9.34	8.67	5.91	52	52
Jupitagon	13/5	6.7	0.6	4.19	2.78	1.41	6.93	5.56	5.62	42	36
Jupitagon	15/7	5.1	0.6	2.56	2.03	0.53	4.08	3.48	6.16	29	38
Jupitagon	16/10	10.5	0.9	5.19	3.97	1.22	10.49	9.01	5.88	70	40
De la Corneille	04/2	5.8	1.3	3.15	2.11	1.04	5.00	4.52	5.64	29	39
De la Corneille	13/5	4.7	1.1	2.89	1.74	1.15	4.63	3.97	5.30	27	36
De la Corneille	15/7	4.4	1.2	2.61	1.57	1.04	3.45	2.30	5.58	24	34
De la Corneille	16/10	4.9	1.3	2.74	1.70	1.04	4.19	3.30	5.66	26	34

Tableau 9. (suite).

Echantillon	Date	Concentrations*, C org (mg/l)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)	pH	Couleur (Hazen)	SO_4 (µéq/l)
Watshishou	04/2	5.5	0.8	2.37	1.78	0.59	4.60	3.67	6.56	31	36
Watshishou	13/5	5.7	0.8	2.30	1.48	0.82	6.89	5.19	6.32	31	33
Watshishou	15/7	4.8	0.8	1.51	1.03	0.48	3.34	2.85	6.18	24	31
Watshishou	6/10	6.0	1.2	1.85	1.30	0.55	4.45	2.74	6.32	32	33
Musquaro	04/2	4.1	3.1	2.82	1.74	1.07	5.49	4.00	5.84	25	31
Musquaro	13/5	4.3	2.4	2.71	1.59	1.11	6.86	5.34	5.41	25	29
Musquaro	15/7	3.8	2.7	2.43	1.38	1.05	3.78	3.60	5.79	19	29
Musquaro	16/10	4.2	3.2	2.26	1.56	0.70	4.56	3.60	5.90	23	31
Etamamiou	04/2	3.8	0.8	1.85	1.26	0.59	3.71	2.89	6.20	22	28
Etamamiou	13/5	4.4	0.9	2.19	1.59	0.59	3.11	3.11	6.11	24	30
Etamamiou	15/7	3.8	0.9	1.57	1.09	0.48	2.74	2.30	6.14	20	29
Etamamiou	16/10	4.2	1.4	1.33	0.78	0.55	2.45	1.70	6.48	20	30
Petit Mécatina	04/2	5.4	2.1	1.78	1.37	0.41	4.86	4.00	6.65	37	34
Petit Mécatina	13/5	6.4	1.9	1.89	1.48	0.41	4.67	3.85	6.25	40	21
Petit Mécatina	15/7	4.8	2.6	1.45	0.92	0.52	2.89	2.00	6.51	26	23
Petit Mécatina	16/10	6.0	3.4	1.52	1.22	0.30	4.34	2.71	6.60	38	25
Gros Mécatina	04/2	5.0	1.1	2.89	1.82	1.07	5.67	4.45	5.82	26	29
Gros Mécatina	13/5	4.6	1.1	2.71	1.67	1.04	4.78	4.71	5.59	27	28
Gros Mécatina	15/7	4.4	1.2	2.69	1.23	1.46	4.23	3.34	5.93	20	29
Gros Mécatina	16/10	5.5	1.5	2.71	1.82	0.89	5.82	4.71	5.78	31	29

*: Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable.
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

Tableau 10. Étude extensive - résultats de l'analyse de variance (1 critère: date d'échantillonnage).

Paramètre[a,b]	Étendue de concentrations[c]	Différences saisonnières
H^+	0.85 - 34	mai > février, juillet
pH	5.74 - 6.23	mai < juillet
Al-dis	3.1 - 5.8	février, mai > juillet
couleur	29 - 43	octobre > juillet
sulfates	36 - 48	février > mai

[a] Les paramètres ne démontrant pas de différences saisonnières significatives ($P \leq 0.05$) ne sont pas présentés.

[b] Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

[c] Les concentrations sont exprimées en µmoles/L (H^+; Al), en unité Hazen (couleur), en µéq/L (sulfates), ou en unités de pH.

Tableau 11. Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - autres rivières à saumon de la Côte-Nord (1986).

Rivière	Date	[Al]*	Contribution relative (%)						
		(µM)	Al^{3+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{2+}	AlF_2^+	$AlSO_4^+$
Des Escoumins	06/02	0.18	-	-	3	97	-	-	-
	14/05	0.59*	-	1	12	87	-	-	-
	16/07	0.40	-	-	2	98	-	-	-
	17/10	0.44	-	-	2	98	-	-	-
Laval	06/02	0.67	-	-	6	93	-	1	-
	14/05	0.85*	-	1	16	81	1	1	-
	16/07	0.33	-	-	3	97	-	-	-
	17/10	0.55*	-	1	15	81	1	2	-
Mistassini	06/02	0.92*	-	2	20	70	2	6	-
	14/05	1.23*	-	1	12	85	1	1	-
	16/07	0.77*	-	-	11	86	1	2	-
	17/10	0.63*	-	-	12	85	1	2	-
Matamek	04/02	2.12*	2	11	43	14	14	16	-
	13/05	2.33	32	26	15	-	24	3	-
	15/07	2.10*	7	20	43	4	18	8	-
	16/10	2.30	14	20	22	-	32	12	-
Pigou	04/02	1.97*	2	11	47	18	11	11	-
	13/05	1.70	26	22	14	-	31	6	1
	15/07	0.81*	-	-	9	91	-	-	-
	16/10	2.33*	10	22	35	2	23	8	-
Au Tonnerre	04/02	1.23*	-	-	13	87	-	-	-
	13/05	1.15*	1	9	51	33	4	2	-
	15/07	0.71*	-	-	8	92	-	-	-
	16/10	0.78*	-	-	7	93	-	-	-
Jupitagon	04/02	1.11*	1	9	50	32	5	3	-
	13/05	1.41*	4	18	50	9	13	6	-
	15/07	0.53*	-	3	31	64	1	1	-
	16/10	1.22*	1	9	48	27	8	7	-

Tableau 11. (suite).

Rivière	Date	[Al]*	Contribution relative (%)						
		(µM)	Al^{3+}	$AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{2+}	AlF_2^+	$AlSO_4^+$
De la Corneille	04/02	1.04*	3	13	40	8	19	17	-
	13/05	1.15	10	19	26	-	30	15	-
	15/07	1.04	4	15	39	6	20	16	-
	16/10	1.04*	3	13	41	8	18	17	-
Watshishou	04/02	0.59	-	-	7	93	-	-	-
	13/15	0.82*	-	1	19	80	-	-	-
	15/07	0.48	-	3	29	66	1	1	-
	16/10	0.55*	-	1	18	79	1	1	-
Musquaro	04/02	1.08*	1	6	28	13	14	37	1
	13/05	1.12	4	9	16	1	30	40	-
	15/07	1.05*	1	7	30	11	16	35	-
	16/10	0.70	1	5	28	18	12	36	-
Etamamiou	04/02	0.59*	-	2	28	68	1	1	-
	13/15	0.60*	-	4	35	57	2	2	-
	15/07	0.48*	-	3	32	61	2	2	-
	16/10	0.55	-	1	10	89	-	-	-
Du Gros Mécatina	03/02	1.07*	2	10	46	20	11	11	-
	13/05	1.04*	4	16	43	6	18	13	-
	15/07	1.46*	1	8	44	31	7	9	-
	16/10	0.89*	2	10	41	15	14	18	-
Du Petit Mécatina	04/02	0.41	-	-	5	95	-	-	-
	13/05	0.41	-	2	23	71	1	3	-
	15/07	0.53	-	-	9	90	-	1	-
	16/10	0.30	-	-	6	93	-	1	-

* Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide $Al(OH)_3(s)$ (Gibbsite microcristalline).

effet, il arrive parfois que, malgré une dilution globale des sulfates et nitrates pendant un épisode hydrologique, ces derniers peuvent néanmoins être responsables d'une partie de l'acidification. Pour les rivières aux Rochers et McDonald ceci ne semble pas être le cas; les rapports $\{SO_4 / (Ca + Mg)\}$ et $\{NO_3 / (Ca + Mg)\}$ sont demeurés stables au cours de la fonte, indiquant que l'acidification printanière de ces deux rivières est due à d'autres facteurs que les sulfates ou nitrates (c'est-à-dire aux acides organiques, comme suggéré ci-haut). Pour la rivière de la Trinité, cependant, ces rapports augmentent durant cette période, suggérant une contribution non négligeable d'acides inorganiques forts à la baisse du pH.

Pour quantifier le rôle des acides organiques, nous avons réalisé une analyse semblable à celle faite par LaZerte et Dillon (1984) pour les tributaires du lac Plastic, un lac acidifié typique du centre de l'Ontario. Suivant l'exemple de ces chercheurs, nous avons d'abord calculé le bilan ionique pour chaque échantillon d'eau:

$$\Sigma \text{ cations inorganiques } (\mu\text{éq/L}) - \Sigma \text{ anions inorganiques } (\mu\text{éq/L}) \qquad \text{(éq. 1)}$$

Dans la grande majorité des échantillons, il y avait effectivement un déficit anionique appréciable (Appendices 2a, 2b et 2c; Walsh et Vigneault 1986). Le déficit ainsi calculé a ensuite été corrigé pour tenir compte de l'aluminium et du fer (en supposant que 2 protons furent libérés pour chaque équivalent d'Al-organique ou de Fe-organique - LaZerte et Dillon 1984).

En parallèle à cette opération, nous avons évalué la contribution possible d'anions organiques au bilan ionique selon les équations empiriques d'Oliver et al. (1983)

$$pK_h = 0.96 + 0.90\ pH - 0.039(pH)^2 \qquad \text{(éq. 2)}$$

$$[A^-] = \{K_h / (K_h + H^+)\} \times C_t \qquad \text{(éq. 3)}$$

où K_h = estimé de la constante de dissociation des acides organiques; $[A^-]$ (μéq/L) = anions organiques libres ou associés (et donc la concentration de protons libérés); C_t (μéq/L) = concentration totale de groupements carboxyliques = B [AF]; [AF] (mg C /L) = concentration d'acides fulviques; B = facteur de conversion (μéq/mg C). En principe l'équation 3 ne s'applique qu'en absence de métaux complexants; si des groupements carboxyliques se trouvent liés à des métaux comme l'aluminium et le fer (représenté par A^c), on aura plutôt

$$[A^-] + [A^c] = \{K_h / (K_h + H^+)\} \times C_t \qquad \text{(éq. 4)}$$

Notons que le déficit anionique calculé ci-dessus (éq. 1, aux erreurs analytiques près) devrait correspondre à la somme de $[A^-] + [A^c]$ dans l'équation 4.

Puisque l'on ne dispose pas de données pour les concentrations d'acide fulvique ([AF]), mais plutôt des valeurs pour le carbone organique dissous ([COD]), on doit écrire

$$[COD] = D + [AF] \qquad \text{(éq. 5)}$$

où D sera normalement un nombre positif mais petit (mg C /L). En substituant l'équation 5 dans l'équation 4, et en la transposant, on obtient finalement:

$$\underbrace{[A^-] + [A^c])}_{I} \times \underbrace{(K_h + H^+) / K_h}_{II}$$

$$= B \times ([COD] - D)$$

$$= \underbrace{B \times [COD]}_{III} + D'$$

(éq. 6)

où D' = - B x D. C'est dans cette forme finale (éq. 6) que nous avons vérifié jusqu'à quel point les anions organiques pouvaient expliquer l'écart positif entre Σ cations et Σ anions. Le terme I représente le déficit anionique calculé; le terme II tient compte du degré d'ionisation des acides organiques au pH mesuré de l'échantillon, alors que le terme III correspond aux concentrations en carbone organique mesurées dans les échantillons.

En portant en graphique le côté gauche de l'équation en fonction de la concentration en carbone organique, on devrait obtenir une droite ayant une pente "B" et une faible ordonnée à l'origine. En effet, une telle relation semble se dessiner pour les 3 rivières étudiées intensivement au cours de la fonte (Figure 14: Y = BX + D'; r = 0.82; n = 49). A partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine (-27 ± 9), on peut calculer une contribution d'environ 2 mg COD/L présent sous formes autres qu'acides fulviques. Les paramètres de la régression correspondent d'assez près à ceux trouvés par LaZerte et Dillon (1984).

De plus, la valeur de la pente se rapproche de celle rapportée par Oliver et al. (1983) comme facteur de conversion (10.7 ± 1.0 µéq COOH/mg C pour les acides fulviques isolés des eaux naturelles).

Pente (B)	Ordonnée à l'origine (± erreur standard)
10.9 ± 0.6[1]	- 13.7 ± 3.7[1]
13.0 ± 1.3[2]	- 27 ± 9[2]

[1] LaZerte et Dillon (1984)
[2] Ce travail (étude intensive)

D'autres chercheurs ont déjà suggéré que les anions organiques pourraient contribuer de manière importante au bilan ionique des eaux de surface, notamment en Nouvelle-Écosse (lacs et étangs influencés par le drainage d'eaux de tourbière - Gorham et al. 1986), en Finlande (lacs polyhumiques - Kortelainen et Mannio 1987; Kortelainen et al. 1987), et même pour quelques rivières de la Côte-Nord au Québec (Walsh et Vigneault 1986; Walsh et al. 1987). Cependant, à notre connaissance, les résultats actuels constituent un premier exemple d'une dépression du pH provoquée par un apport accru en acides organiques lors d'un événement hydrologique particulier. En effet, la plupart des chercheurs cités plus haut ont échantillonné à plusieurs endroits mais pas très fréquemment (i.e., variabilité spatiale plutôt que temporelle). Ceux qui ont considéré la variabilité temporelle de l'acidité ont suggéré une diminution de la contribution des acides organiques lors d'épisodes de crue (LaZerte et Dillon 1984; Gorham et al. 1986; Freedman et Clair 1987). Selon eux, les baisses de pH souvent notées durant de tels épisodes seraient imputables à des apports accrus d'acides minéraux, non pas organiques. Or, d'après nos données printanières, les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité montrent le comportement inverse. Les raisons pouvant expliquer cette importante différence de comportement restent à élucider, mais il est permis de croire qu'il s'agit d'un phénomène naturel, lié possiblement aux caractéristiques particulières du réseau hydrographique, à la présence de nombreuses tourbières dans les bassins versants ainsi qu'au cheminement suivi par l'eau de fonte avant d'atteindre les cours d'eau (Hendershot et al. 1984, 1986).

Par ailleurs, dans leur récent rapport sur 21 rivières de la Côte-Nord, Walsh et al. (1987) ont suggéré que les anions organiques expliqueraient, au moins partiellement, les écarts de pH entre les valeurs observées et celles calculées selon le

modèle de Kramer et Tessier (pH théorique = 4.3 + log Σ [cations]: Kramer et Tessier 1982). L'emploi de ce modèle a montré une acidification printanière prononcée pour la plupart des rivières; l'intégration des anions organiques dans le modèle a donné une meilleure correspondance entre le pH corrigé et le pH théorique. Sur cette base, Walsh et al. (1987) ont, eux aussi, conclu que l'acidification printanière était au moins partiellement causée par les acides organiques. Ce phénomène a également été mis en évidence sur le bouclier canadien à une échelle physique plus restreinte, dans le cas de l'acidification printanière des eaux de ruissellement dans le bassin versant du lac Laflamme (Forêt Montmorency, ruisseau R-6 et ET-9) (Campbell et al. 1986; Jones et al. 1987). La contribution des acides organiques aux baisses printanières du pH semble donc plus importante qu'on ne l'aurait cru. S'agit-il d'un phénomène général, au moins sur le bouclier canadien? Voilà une question qui mériterait une attention particulière.

GÉOCHIMIE PRINTANIÈRE DES RIVIÈRES DE LA CÔTE-NORD: ALUMINIUM

Contrôle des concentrations de l'aluminium

Depuis 1980, c'est-à-dire depuis l'émergence de l'aluminium comme élément clé dans la réponse géochimique d'un bassin versant aux précipitations acides, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question du contrôle des concentrations de l'aluminium dans les eaux naturelles (Johnson et al. 1981; Campbell et al. 1984b; Driscoll 1984; Hooper et Shoemaker 1985; Nordstrom et Ball 1986; Cronan et al. 1986; Sullivan et al. 1986). De l'examen de l'ensemble de ces résultats il se dégage que, pour plusieurs eaux, on peut prédire les variations de $[Al^{3+}]$ en fonction du pH, à partir de la solubilité d'une phase solide $Al(OH)_3(s)$.

$$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3\ OH^- \qquad \text{(éq. 7)}$$

$$K_{so} = [Al^{3+}]\ [OH^-]^3 \qquad \text{(éq. 8)}$$

Au laboratoire, la valeur de K_{so} peut varier selon le degré de cristallinité et selon la granulométrie de la phase solide, par exemple de $10^{8.77}$ (gibbsite naturelle) à $10^{10.7}$ (gibbsite amorphe). Les résultats de terrain, provenant de lacs dans la région des Adirondacks (Johnson et al. 1981; Driscoll 1984) ou sur le bouclier canadien (Campbell et al. 1984b), suivent d'assez près une droite correspondant à la gibbsite microcrystalline ($K_{so} = 10^{9.35}$). Par ailleurs, des études récentes ont fait ressortir des cas où les concentrations en aluminium dissous sont nettement inférieures à celles prédites par cette relation. D'après Cronan et al. (1986), de tels cas d'insaturation se manifestent dans trois types d'eau: dans les eaux de surface prélevées en aval de zones marécageuses ou pendant des épisodes de forts débits, ou encore dans les eaux interstitielles en contact avec la couche supérieure des sols (zone des racines, riche en matière organique). Ces cas d'insaturation par rapport à une phase minérale ont été attribués soit à des contraintes cinétiques (i.e., la dissolution de $Al(OH)_3(s)$ se produit trop lentement pour maintenir le système en équilibre - Hooper et Shoemaker 1986; Sullivan et al. 1986), soit à une adsorption de l'aluminium sur de la matière humique solide (Bloom et al. 1979; Cronan et al. 1986), une réaction qui maintiendrait la concentration de l'aluminium à des niveaux inférieurs à ceux qui existeraient en équilibre avec une phase solide minérale.

Toujours à la recherche d'indications de la phase solide impliquée dans le contrôle de la solubilité de l'aluminium dans les rivières à l'étude, nous avons repris les calculs de la spéciation théorique de l'aluminium inorganique. À partir des concentrations en aluminium inorganique monomère, en tenant compte des données

physico-chimiques complémentaires (pH, $[F^-]$, $[SO_4^{-2}]$) et en supprimant la précipitation possible de $Al(OH)_3$, on a calculé les concentrations de Al^{3+} présent dans les échantillons prélevés au printemps dans les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. Les valeurs ainsi calculées pour pAl (= -log $[Al^{3+}]$) furent ensuite portées en graphique en fonction du pH et comparées avec les limites théoriques de solubilité pour différentes formes de $Al(OH)_3(s)$. Signalons que pour une droite donnée (Figure 15: A, B ou C), les cas d'insaturation se trouvent au-dessus de la droite et les cas de sursaturation, au-dessous.

Sur la figure 15, on note d'abord que la plupart des échantillons se trouvent dans une gamme de pH > 5.2, c'est-à-dire dans la région où les équilibres de dissolution/précipitation devraient s'appliquer (selon Cronan *et al.* 1986). En effet, l'ensemble des points se conforment d'assez près aux droites A (gibbsite naturelle) et B (gibbsite microcristalline), tout comme nous l'avons déjà constaté pour des lacs situés sur le bouclier canadien (Campbell *et al.* 1984b). Il ne semble donc pas y avoir de différences marquées entre les milieux lotiques et lacustres. La dispersion autour des droites A et B augmente pour les échantillons ayant un pH > 5.8, surtout dans le cas de la rivière de la Trinité pour laquelle plusieurs points se trouvent au-dessus de la droite. Il ne s'agit pas, cependant, d'états d'insaturation aussi importants que ceux signalés par Cronan *et al.* (1986). En d'autres termes, la variation des concentrations en Al^{3+} dans les rivières à l'étude s'explique de manière satisfaisante selon le modèle simple de dissolution/précipitation de $Al(OH)_3(s)$.

Spéciation de l'aluminium dissous

Pendant la période de débit stable, avant la fonte printanière, la distribution de l'aluminium dissous parmi ses diverses formes est demeurée à peu près constante (Figures 10-12, février à la mi-avril): aluminium inorganique monomère, 10-15%; aluminium organique monomère, 30-45%; aluminium polynucléaire + aluminium organique réfractaire, 40-60%. Cette distribution a été perturbée durant la période de crue: les deux formes d'aluminium monomère (inorganique + organique) ont contribué au pic d'aluminium dissous, alors que l'importance des formes non réactives de l'aluminium (espèces polynucléaires + formes réfractaires associées aux acides fulviques et humiques) a diminué (20-30% de l'Al-filtrable).

Compte tenu de l'affinité de l'aluminium pour le carbone organique dissous (COD) et de la sensibilité inhérente de sa chimie aux variations du pH, on pourrait s'attendre à ce que sa spéciation dans les eaux naturelles soit fortement influencée par des variations de pH et de [COD]. Par ailleurs, des résultats récents dans notre laboratoire (Campbell *et al.* 1983; 1986b) et ailleurs dans la littérature (Cronan *et al.* 1986; Plankey *et al.* 1986) ont suggéré que ces changements de spéciation, en réponse à des variations de pH ou de [COD], devraient se produire rapidement (cinétique rapide, équilibre atteint sans délai). Dans ce contexte, on s'est permis d'envisager la possibilité de prédire la spéciation de l'aluminium à partir de certains paramètres physico-chimiques clé, selon l'approche des modèles d'équilibres chimiques. Les données actuelles, qui présentent une bonne gamme de valeurs de [COD] (3-12 mg C /L) et de $[H^+]$ (0.1-40 µéq/L), constituent un bon défi pour ce genre d'approche.

Influence du carbone organique dissous

L'analyse statistique a démontré une forte corrélation positive entre l'aluminium

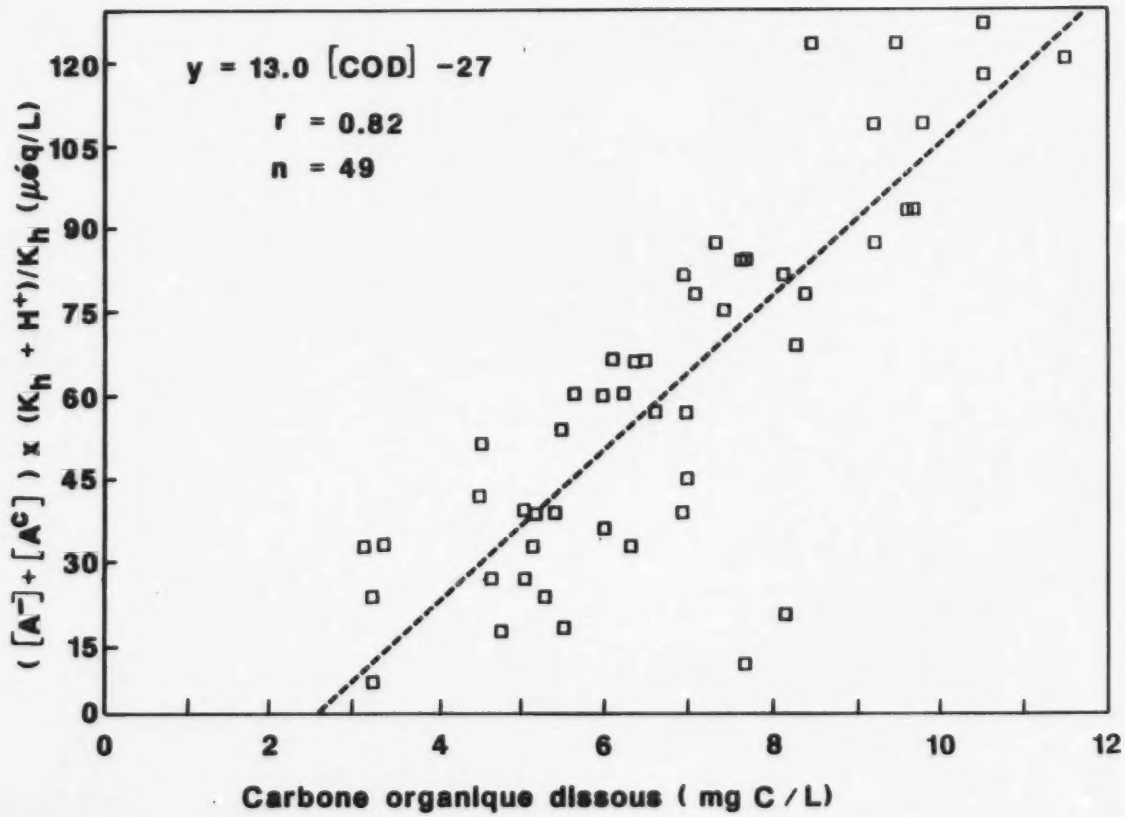


Figure 14. Relation entre le déficit anionique corrigé et les teneurs en carbone organique dissous, selon le modèle de Lafrance et Dillon (1984) - Rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

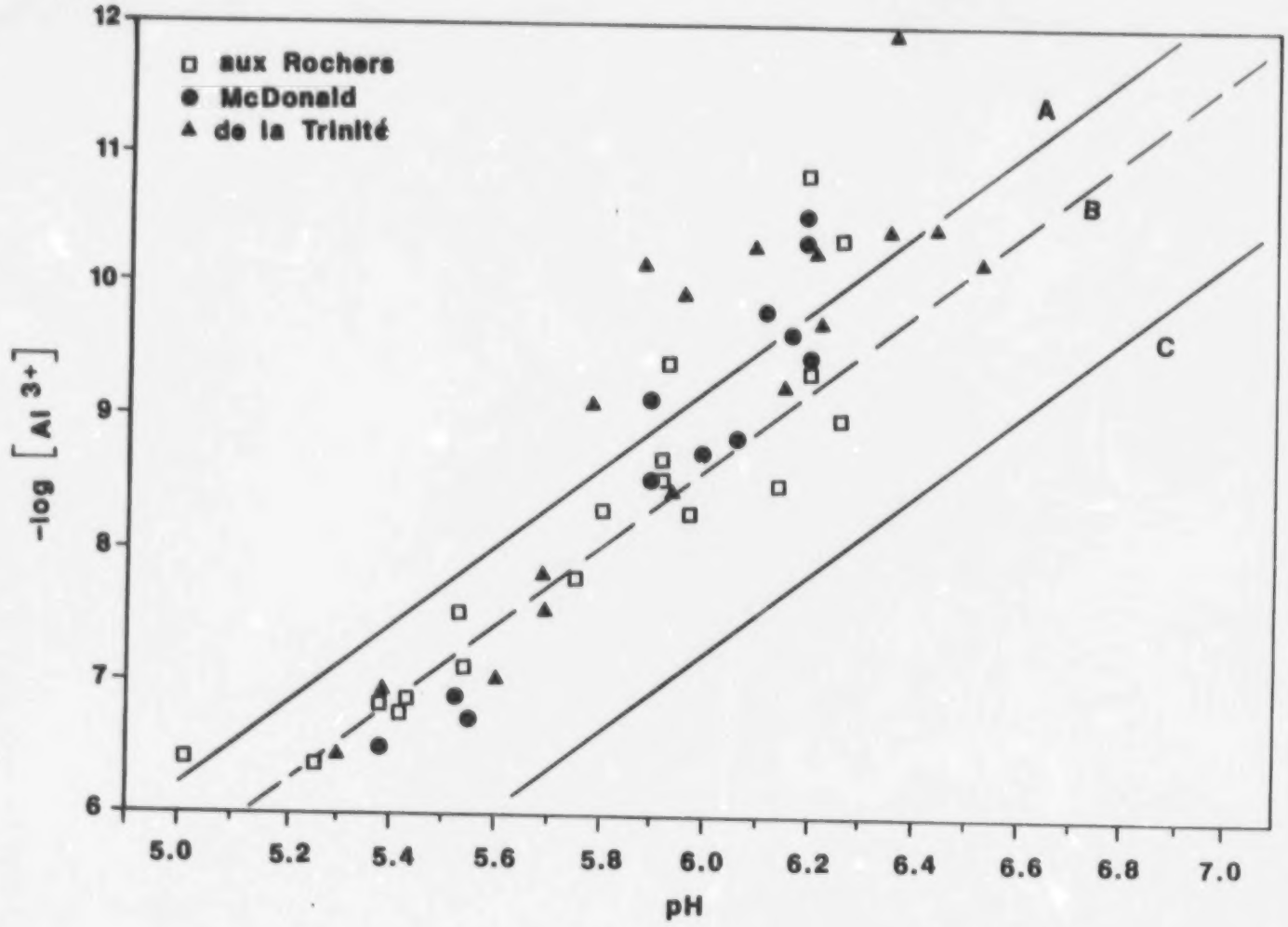


Figure 15. Relation entre pAl^{3+} et le pH - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. (A) gibbsite naturelle; (B) gibbsite microcristalline; (C) $Al(OH)_3(s)$ amorphe.

organique monomère et le carbone organique dissous, et ceci, pour chaque rivière: McDonald, r = 0.82, n = 13; aux Rochers, r = 0.82, n = 17; de la Trinité, r = 0.91, n = 16. Les données combinées pour les 3 rivières sont présentées sur la figure 16. A partir du calcul de la régression linéaire de [Al-CVR] en fonction du [COD] pour chaque rivière, on peut calculer les rapports Al:COD pour une concentration donnée en carbone organique (ex.: 0.36, 0.39 et 0.45 µmoles Al/mg C, respectivement, pour un niveau de 4 mg COD/L). De telles valeurs sont vraisemblables, étant nettement inférieures à la capacité maximum de complexation de la matière organique pour l'aluminium (Backes et Tipping, 1987). Des relations semblables entre l'aluminium non échangeable et le carbone organique dissous ont été notées pour des échantillons provenant de la forêt expérimentale de Hubbard Brock au New Hampshire (Johnson et al. 1981), mais les rapports Al:COD étaient plus élevés (0.85 et 1.8 µmoles Al/mg C) que ceux trouvés dans la présente étude.

Influence du pH

Les relations entre les concentrations de l'aluminium organique monomère et le pH sont de nature complexe. Si on suppose que l'aluminium organique, tel que défini expérimentalement (Al-CVR), se comporte comme un complexe labile (Campbell et al. 1984b; Backes et Tipping 1987), on peut représenter sa formation par la réaction de complexation:

$$Al^{3+} + AP^{n-} = (Al\text{-}AP)^{(3-n)+} \qquad \text{(éq. 9)}$$

où AP^{n-} représente les acides fulviques ou humiques présents dans l'échantillon. Au laboratoire, à [Al] constante, une baisse du pH entraînera une compétition accrue entre l'ion H^+ et Al^{3+} pour des sites de complexation, et donc un degré de complexation de l'aluminium plus faible (Campbell et Tessier 1987). Dans un lac ou une rivière, cependant, une telle baisse du pH affectera non seulement le degré de complexation, mais également la concentration d'aluminium disponible, selon la réaction de dissolution discutée dans la section précédente (éq. 7). L'acidification du milieu induira donc deux effets opposés: une concentration d'aluminium plus élevée et une concentration en ligands disponibles, $[AP^{n-}]$, plus faible.

L'importance de ce deuxième effet, la compétition de l'ion H^+ pour des sites de complexation, peut être évaluée à partir de la courbe de titration acide-base du ligand complexant. Pour une gamme d'eaux naturelles, Oliver et al. (1983) ont développé une expression empirique pour évaluer la constante de dissociation, K_n, des acides organiques naturels présents comme composante de la matière organique dissoute:

$$pK_n = 0.96 + 0.90\ pH - 0.039(pH)^2 \qquad \text{(éq. 2)}$$

A un pH donné, la fraction d'anions organiques libres ou dissociés est donnée par l'expression $f = K_n / (K_n + H^+)$. Pour la gamme de pH qui nous intéresse dans cette étude, la valeur de f ne varie que de 0.96 (à pH 6.6) à 0.63 (à pH 4.4). Dans cette même fourchette de valeurs d'acidité, la concentration calculée de $[Al^{3+}]$ augmente par un facteur de près de 10^4! Il est évident que l'effet prédominant d'un changement de pH dans des systèmes naturels sera d'influencer la concentration d'aluminium inorganique disponible pour la complexation, plutôt que d'affecter la disponibilité de sites complexants libres.

Malgré cette augmentation considérable de $[Al^{3+}]$ pendant la fonte printanière, et malgré la disponibilité apparente de sites complexants associés à la matière organique ([anions organiques libres] = 30 - 65 µéq/L selon le modèle d'Oliver et al. (1983), i.e. >> [Al-dissous]), la concentration de l'aluminium organique monomère ne montre

qu'une augmentation modeste (un facteur d'environ 3x, de 1 à 3 µM). Les raisons de cette divergence entre la prédiction de l'approche des équilibres chimiques et les concentrations observées ne sont pas évidentes. L'hypothèse d'un état de déséquilibre chimique semble difficile à accepter; selon les résultats de nos expériences antérieures, menées sur la rivière Cassette et sur un tributaire du lac Laflamme, les eaux courantes échantillonnées au cours de la fonte printanière étaient déjà à l'équilibre lorsque prélevées. Possiblement, la nature même du carbone organique dissous change au cours de la période de fonte, de sorte que son affinité pour l'aluminium diminue, et la réponse de [Al-CVR] à l'augmentation brusque de [Al^{3+}] est alors atténuée.

Analyse statistique

À la lumière de l'échec apparent de l'approche des équilibres chimiques, dans la modélisation des interactions Al-COD-H^+, nous avons également considéré une approche empirique. Des analyses de régression multiple furent réalisées avec [Al-CVR] comme variable dépendante et [COD], [Al-dis], pH et [F] comme variables indépendantes. Une analyse de variance, réalisée au préalable, avait mis en évidence une variation temporelle significative de plusieurs paramètres (section Etude extensive), la période printanière se distinguant des autres mois de l'année. Les analyses de régression multiple furent donc réalisées séparément pour les deux périodes, à l'intérieur et à l'extérieur de la période de fonte.

Pour les échantillons prélevés au cours de la fonte, les coefficients retenus par la méthode de régression choisie, pas à pas descendante ($p < 0.1$), étaient le pH et la concentration de l'aluminium dissous; l'équation finale s'écrivait:

$$[\text{Al-CVR}] = 0.48\,[\text{Al-dis}] - 0.89\,\text{pH} + 4.57$$

$$r^2 = 0.49 \qquad \text{(éq. 10)}$$

Le carbone organique dissous n'a pas été retenu comme variable dans l'équation de régression; en effet, il n'aurait contribué que très peu à la variance expliquée (coefficient de régression partiel = -0.01). Par ailleurs, pour les échantillons prélevés à d'autres périodes de l'année, seul le carbone organique dissous fut retenu comme prédicteur, l'équation étant

$$[\text{Al-CVR}] = 0.34\,[\text{COD}] + 0.14$$

$$r^2 = 0.77 \qquad \text{(éq. 11)}$$

A titre de comparaison, pour la période de fonte l'équation comparable aurait été

$$[\text{Al-CVR}] = 0.17\,[\text{COD}] + 1.49$$

$$r^2 = 0.15 \qquad \text{(éq. 12)}$$

En d'autres termes, le COD s'avère un prédicteur valable de la concentration en aluminium organique monomère à l'extérieur mais pas pendant la période de fonte. Les variables étudiées montrent de fortes corrélations partielles entre elles en dehors de la période printanière (COD et Al-dis, 0.61, $p < 0.001$; COD et pH, - 0.73, $p < 0.001$; pH et Al-dis, - 0.52, $p < 0.001$), mais aucune corrélation pendant cette période (COD et Al-dis, 0.46, $p > 0.01$; COD et pH, - 0.24, $p > 0.01$; pH et Al-dis, 0.15, $p > 0.01$) - voir Appendice 4.

De cette analyse, il ressort clairement que les variables se comportent de manière très différente pendant les deux périodes étudiées. En dehors de la période printanière, le carbone organique dissous s'avère la variable la plus utile pour la prévision des concentrations en aluminium organique monomère; puisque les autres variables sont toutes corrélées les unes aux autres, on ne

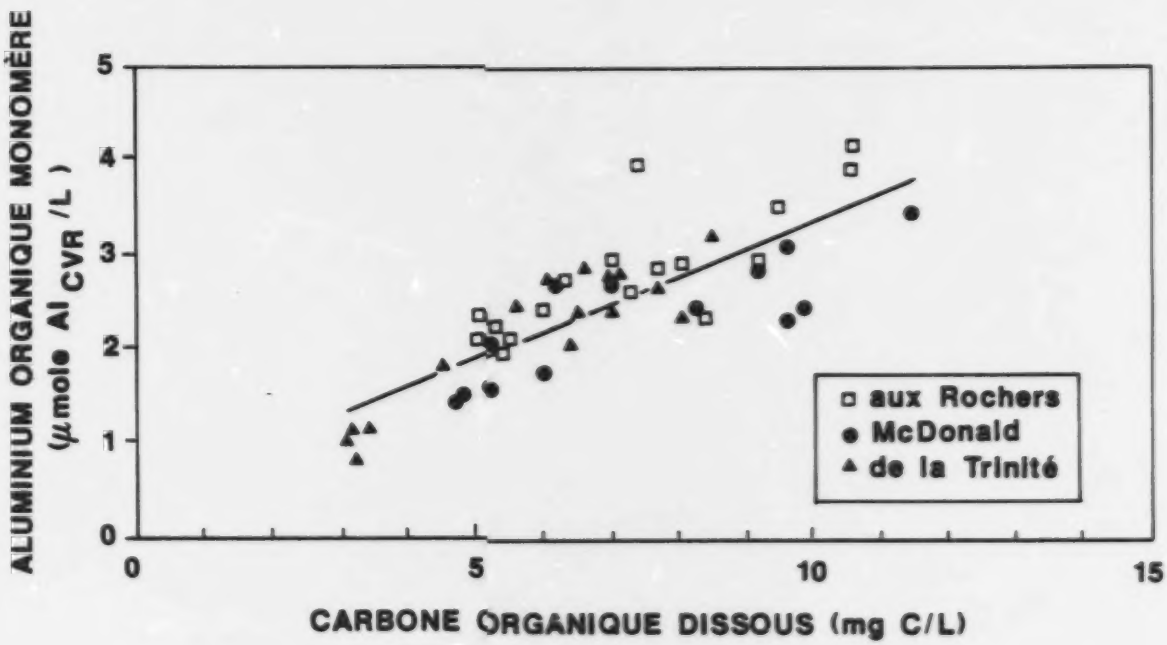


Figure 16. Relation entre l'aluminium organique monomère (Al-CVR) et le carbone organique dissous, - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité

peut les considérer comme variables indépendantes dans l'élaboration d'une équation prédictive. Par ailleurs, pendant la période de fonte, les variables ne sont plus interreliées, mais ensemble elles ne peuvent expliquer que 50% de la variance des concentrations d'aluminium organique, ce qui laisse entendre que l'élaboration d'un modèle prédictif pour cette période critique ne soit malheureusement pas faisable (cf. Hooper et Shoemaker 1985).

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de cette étude. En particulier, nous exprimons notre gratitude à Messieurs G. Verreault, G. Walsh et G. Gosselin, qui ont assuré la liaison scientifique (G.V. et G.W.) et technique (G.G.) entre le ministère des Pêches et des Océans et l'INRS-Eau. Les commentaires constructifs de Messieurs J. Dupont et W. Hendershot sont également grandement appréciés. Pour la dactylographie et la révision du textes, nos remerciements s'adressent à Mesdames Nancy Aubut, Francine Roy (Pêches et Océans) et Lise Raymond (INRS-Eau).

RÉFÉRENCES

Backes, C.A. et E. Tipping. 1987. Aluminum complexation by an aquatic humic fraction under acidic conditions. Water Res. 21: 211-216.

Baker, J.P. et C.L. Schofield. 1980. Aluminum toxicity to fish as related to acid precipitation and Adirondack surface water quality. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 292-293.

Baker, J.P. et C.L. Schofield. 1982. Aluminum toxicity to fish in acidic waters. Water Air Soil Pollut. 18: 289-310.

Bloom, P.R., McBride, M.B. et R.M. Weaver. 1979. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminium activity. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 488-493.

Bobée, B., Grimard, Y., Lachance, M. et A. Tessier. 1982. Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec. INRS-Eau, rapport scientifique no 140, 243 p. et annexes. (Pour Environnement Québec).

Brouard, D. et M. Lachance. 1985. Les précipitations acides et la survie du saumon atlantique: Essai de modélisation pour un bassin versant de la Côte-Nord du Saint-Laurent. Rapport synthèse de Gilles Shooner & Associés Inc. présenté au ministère des Pêches et des Océans. 106 p. et 16 annexes.

Campbell, P.G.C., Bisson, M., Boisvert, J., Bougie, R., Tessier, A. et J.P. Villeneuve. 1982. Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification. INRS-Eau, rapport scientifique no 145, 113 p., 1 annexe. (Pour Environnement Canada).

Campbell, P.G.C., Bisson, M., Bougie, R., Tessier, A. et J.P. Villeneuve. 1983. Speciation of aluminum in acidic freshwaters. Anal. Chem. 55: 2246-2252.

Campbell, P.G.C., Bougie, R. et A. Tessier. 1984a. Comportement géochimique de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette (bassin de la rivière des Escoumins) au cours de la fonte printanière 1984. INRS-Eau, rapport scientifique no 174, 38 p. (Pour le ministère des Pêches et des Océans).

Campbell, P.G.C., Bougie, R., Tessier, A. et J.P. Villeneuve. 1984b. Aluminium speciation in surface waters on the Canadian Pre-Cambrian Shield. Verh. Internat. Verein. Limnol. 22: 371-375.

Campbell, P.G.C., Stokes, P.M. et J.N. Galloway. 1985. Acid deposition - effects on geochemical cycling and biological availability of trace elements. U.S. National Academy of Sciences, Royal Society of Canada, Academia de la Investigacion Cientifica of Mexico. Tri-Academy Committee on Acid Deposition, Sub-group on Metals, National Academy Press, Washington, D.C., 83 p.

Campbell, P.G.C., Thomassin, D. et A. Tessier. 1986. Aluminum speciation in running waters on the Canadian pre-Cambrian Shield: kinetic aspects. Water Air Soil Pollut. 30: 1023-1032.

Campbell, P.G.C. et A. Tessier. 1987. Metal speciation in natural waters: influence of environmental acidification. *In*: "Sources and Fates of Aquatic Pollutants", R.A. Hites et S.J. Eisenreich [eds], Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Adv. Chem. Series no 216, chap. 7, p. 185-207.

Clark, K.L. and B.D. LaZerte. 1985. A laboratory study of the effects of aluminum and pH on amphibian eggs and tadpoles. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42: 1544-1551.

CNRC. 1981. Acidification in the Canadian Aquatic Environment: Scientific Criteria for Assessing the Effects of Acidic Deposition on Aquatic Ecosystems. Conseil National des Recherches du Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Publication NRCC No. 18475, 369 p.

Cronan, C.S., Walker, W.J. et P.R. Bloom. 1986. Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. Nature 324: 140-143.

Dougan, W.K. et A.L. Wilson. 1974. The absorptiometric determination of aluminum in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. Analyst 99: 413-430.

Driscoll, C.T. 1980. Aqueous speciation of aluminum in the Adirondacks region of New York State, USA. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSP Project, p. 214-215.

Driscoll, C.T. 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 16: 267-283.

Driscoll, C.T., Baker, J.P., Bisogni, J.J. et C.L. Schofield. 1980. Aluminum toxicity to fish in acidic waters. Nature 284: 161-164.

Duthie, H.C. et M.L. Ostrofsky. 1975. Plankton, chemistry and physics of lakes in Churchill Falls region of Labrador. J. Fish. Res. Board. Can. 31: 1105-1117.

Ferland, M.G. et R.M. Gagnon. 1974. Climat du Québec méridional. Ministère des Richesses naturelles du Québec, Service de la Météorologie, Rapport M.P.-13, 92 p.

Freedman, B. et T.A. Clair. 1987. Ion mass balances and seasonal fluxes from four acidic brownwater streams in Nova Scotia. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 44: 538-548.

Gorham, E., Underwood, J.K., Martin, F.B. et J.G. Ogden. 1986. Natural and anthropogenic causes of lakes acidification in Nova Scotia. Nature 324: 451-453.

Grahn, O. 1980. Fishkills in two moderately acid lakes due to high aluminum concentration. In: "Ecological impact of acid precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 310-311.

Gunn, J.M. et W. Keller. 1984. Spawning site water chemistry and lake trout (*Salvelinus namaycush*) sac fry survival during spring snowmelt. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 319-329.

Hendershot, W.H., Lalande, H. et A. Dufresne. 1984. Aluminum speciation and movement in three small watersheds in the Southern Laurentians. Water Pollut. Res. J. Can. 19: 11-26.

Hendershot, W.H., Dufresne, A., Lalande H. et F. Courchesne. 1986. Temporal variation in aluminium speciation and concentration during snowmelt. Water Air Soil. Pollut. 31: 231-237.

Herrmann, R. et J. Baron. 1980. Aluminium mobilization in acid stream environments, Great Smoky Mountains National Park, USA. In: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 218-219.

Hooper, R.P. et C.A. Shoemaker. 1985. Aluminum mobilization in an acidic headwater stream: temporal variation and mineral dissolution disequilibria. Science 229: 463-465.

Jacques, G. et G. Boulet. 1988. Réseau d'échantillonnage des précipitations du Québec - Sommaire des données de la qualité des eaux de précipitations, ministère de l'Environnement du Québec, Direction de la météorologie, rapport PA-31, 77 pages.

Jeffries, D.S., Cox, C.M. et P.J. Dillon. 1979. Depression of pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt. J. Fish. Res. Board Can. 36: 640-646.

Johannes, A.H., Galloway, J.N. et D.E. Troutman. 1980. Snow pack storage and ion release. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 260-261.

Johannessen, M. et A. Henriksen. 1978. Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting. Water Resour. Res. 14: 615-619.

Johannessen, M. Skartveit, A. et R.F. Wright. 1980. Streamwater chemistry before, during and after snowmelt. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 224-225.

Johnson, N.W., Driscoll, C.T., Eaton, J.S., Likens, G.E. et W.H. McDowell. 1981. Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1421-1437.

Jones, H.G., Sochanska, W., Stein, J., Roberge J., Plamandon, A. et J.Y. Charette. 1986. Snowmelt in a boreal forest site: an integrated model of meltwater quality (SNOQUAL1). Water Air Soil Pollut. 31: 431-439.

Jones, H.G., Sochanska, W., Gauthier, J.M. et J.Y. Charette. 1987. The physical and chemical evolution of snowpack structure, meltwater flow patterns and surface runoff during the springmelt period in a northern boreal forest. Proceedings, Canadian Hydrology Symposium, Université Laval, juin 1984, p. 221-248.

Kortelainen, P. et J. Mannio. 1987. The contribution of acidic organic anions to the ion balance of lake waters. *In*: "Acidification and Water Pathways", Norwegian National Committee for Hydrology, Oslo, Norway, Vol. II: p. 229-239.

Kortelainen, P., Mannio, J. et I. Makinen. 1987. Acidity and humic matter in small forest lakes. Sci. Tot. Environ. 62: 343-344.

Kramer, J.R. et A. Tessier. 1982. Acidification of aquatic systems: a critique of chemical approaches. Environ. Sci. Technol., 16: 606A-614A.

Lachance, M., Brouard, D., Van Coillie, R. et J.D. Dutil. 1983. Composition chimique des eaux de la rivière Sainte-Marguerite en période de fonte. Water Pollut. Res. J. Can. 18: 85-102.

Langlois, C., Vigneault, Y., Désilets, L., Nadeau, A. et M. Lachance. 1983. Evaluation des effets de l'acidification sur la physico-chimie et la biologie des lacs du bouclier canadien (Québec). Ministère des Pêches et des Océans, Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. no 1233, xii + 129 p.

Langlois, C., Lemay, A., Duzilleau, J. et Y. Vigneault. 1985. Qualité physico-chimique de 251 lacs du bouclier canadien (Québec). Ministère des Pêches et des Océans, Rapp. manus. can. sci. halieut. aquat. no 1792, 63 p.

Lazerte, B.D. 1984. Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of central Ontario: a methodological analysis. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 766-776.

Lazerte, B.D. et P.J. Dillon. 1984. Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 1664-1677.

Lazerte, B.D. 1986. Metals and acidification - an overview. Water Air. Soil. Pollut. 31: 569-576.

Muniz, J.P. et H. Leivestad. 1980a. Acidification-effects on freshwater fish. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 84-92.

Muniz, I.P. et H. Leivestad. 1980b. Toxic effects of aluminum on the brown trout, Salmo trutta L. *In*: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 320-321.

Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, J.M.L., Wolery, T.J., Ball, J.W., Jenne, E.A., Bassett, R.L., Crerar, D.A., Florence T.M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G.R., Lafon, G.M., Mattigod, S.V., McDuff, R.E., Morel, F., Reddy, M.M., Sposito, G. et J. Thrailkill. 1979. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. *In*: "Chemical modeling in aqueous systems", E.A. Jenne (ed.), A.C.S. Symposium Series no 93, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p. 857-892.

Nordstrom, D.K. et J.W. Ball. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. Science 232: 54-56.

Oliver, B.G., Thurman, E.M. et R.L. Malcolm. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 47: 2031-2035.

Plankey, B.J., Patterson, H.H. et C.S. Cronan. 1986. Kinetics of aluminum fluoride complexation in acidic waters. Environ. Sci. Technol. 20: 160-165.

Power, G., Pope, G.F. et B.W. Coad. 1973. Postglacial colonization of the Matamek River, Quebec, by fishes. J. Fish. Res. Board Can. 30: 1586-1589.

Rogerberg, E.J.S. et A. Henriksen. 1985. An automatic method for fractionation and determination of aluminum species in fresh-waters. Vatten 41: 48-53.

Schofield, C.L. et J.R. Trojnar. 1980. Aluminum toxicity to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in acidified waters. *In*: "Polluted Rain". T.Y. Toribara, M.W. Miller & P.E. Morrow (eds), Plenum Press, New York, p. 341-366.

Sharma, K.N.M. et A. Franconi. 1975. Région des rivières Magpie, Saint-Jean, Romaine. Ministère des Richesses naturelles du Québec, Rapport géologique no 163, 73 p.

Shilts, W.W., Card, K.D., Poole, W.H. et B.V. Standford. 1981. Sensibilité de la roche en place aux précipitations acides, modifications dues aux phénomènes glaçiaires. Commission géologique du Canada. Etude 81-14, 7 p. et 3 cartes.

Sullivan, T.J., Christophersen, N., Muniz, L.P., SEIP, H.M. et P.D. Sullivan. 1986. Aqueous aluminum chemistry response to episodic increases in discharge. Nature 323: 324-327.

Thomassin, D. et P.G.C. Campbell. 1985. Spéciation de l'aluminium dans les eaux courantes affectées par les précipitations acides - évaluation et modélisation des changements de spéciation se produisant lors d'épisodes hydrologiques. INRS-Eau., rapport scientifique no 192, 52 p. (Pour le ministère des Pêches et des Océans).

Walsh, G. et Y. Vigneault. 1986. Analyse de la qualité de l'eau de rivières de la Côte-Nord du golfe du Saint-Laurent en relation avec les processus d'acidification. Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. no 1540: x + 118 p.

Walsh, G., Verreault, G. et Y. Vigneault. 1987. Acidification minérale et organique des rivières de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent). Le naturaliste canadien 114: 269-282.

Westall, J.C., Zachary, J.L. et F.M.M. Morel. 1976. MINEQL, a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems. Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng., Tech. Report No. 18, 91 p.

APPENDICES

Appendice 1a. Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière McDonald (1986).

Date	Concentrations[a,b]							pH	Couleur	SO_4
	C org (mg/L)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	A dis (µM)		(Hazen)	(µéq/L)
eau surnageante										
05/2	7.0	2.1	3.22	2.71	0.52	7.15	5.26	6.13	42	56
19/2	5.2	1.5	2.37	2.08	0.30	5.74	5.26	6.35	35	56
05/3	5.2	1.6	2.04	1.59	0.44	5.34	4.04	6.30	27	62
26/3	4.8	1.9	1.85	1.48	0.37	5.34	4.41	6.52	30	62
01/4	4.7	2.0	1.89	1.41	0.48	5.26	3.85	6.36	27	59
18/4	6.0	1.8	2.22	1.78	0.44	4.89	4.04	6.59	30	58
23/4	8.3	1.7	3.37	2.41	0.96	7.19	5.93	6.30	47	54
25/4	9.2	2.1	3.67	2.89	0.78	7.49	5.08	6.08	47	55
29/4	11.5	1.2	4.71	3.45	1.26	5.63	6.82	5.36	57	45
03/5	9.9	1.1	4.71	2.45	2.26	6.04	5.78	5.26	56	42
05/5	9.7	1.2	4.48	2.30	2.19	6.93	6.34	5.41	53	44
07/5	9.6	1.1	4.60	3.11	1.48	7.82	7.60	5.40	51	42
05/6	6.2	1.2	3.93	2.71	1.22	7.78	7.52	6.22	39	38
eau interstitielle										
26/3	4.8	1.9	1.82	1.11	0.70	5.34	3.71	5.47	26	62
01/4	5.1	1.9	1.89	1.52	0.37	5.23	3.78	6.41	26	60
23/4	8.5	1.7	3.37	2.37	1.00	7,19	5.89	6.27	47	54
25/4	8.7	1.4	4.04	2.67	1.37	11.90	8.41	5.98	41	55

[a] Toutes les concentrations sont exprimées en µmoles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unité Hazen), le pH et les sulfates (µéq/L).

[b] Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

Appendice 1b. Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière aux Rochers (1986).

Date	Concentrations[a,b]							pH	Couleur	SO_4
	C org (mg/L)	P (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)		(Hazen)	(µéq/L)
eau surnageante										
04/2	6.0	1.6	3.60	2.41	1.19	5.89	5.60	6.41	35	53
20/2	5.3	1.6	2.85	2.22	0.63	5.00	5.00	6.21	32	55
05/3	5.5	1.3	2.74	2.08	0.67	6.82	5.08	6.32	30	55
25/3	5.4	1.5	2.78	1.96	0.82	5.63	5.08	6.74	30	56
02/4	5.1	1.8	2.67	2.08	0.59	5.49	4.86	6.58	30	55
17/4	6.3	1.6	3.78	2.74	1.04	6.08	5.15	5.90	33	58
18/4	7.0	1.6	3.71	2.93	0.78	5.86	5.15	6.14	36	60
21/4	8.1	1.8	4.37	2.89	1.48	8.26	5.78	5.89	42	63
24/4	9.2	1.4	4.97	2.89	2.08	10.49	9.45	5.41	46	61
25/4	9.5	1.4	5.00	3.52	1.48	9.71	4.89	5.31	47	60
28/4	10.6	1.2	5.34	4.15	1.19	9.56	7.49	4.89	54	51
29/4	10.6	1.3	5.52	3.89	1.63	9.60	7.12	4.86	55	49
03/5	8.4	1.2	4.74	2.33	2.41	6.82	5.71	5.19	46	49
06/5	7.4	1.3	4.56	3.93	0.63	6.49	6.15	5.48	37	49
07/5	7.3	1.4	3.93	2.63	1.30	6.56	6.08	5.47	40	49
14/5	7.7	1.2	4.15	2.85	1.30	7.86	7.15	5.28	42	41
04/6	5.1	1.3	3.74	2.30	1.45	6.86	6.67	6.18	30	48
16/7	5.5	1.5	2.83	1.98	0.86	4.00	3.71	6.09	31	47
17/10	8.1	1.6	4.26	3.00	1.26	7.15	6.52	6.08	47	46
eau interstitielle										
20/2	5.6	1.4	2.78	2.22	0.56	8.49	5.41	6.21	32	55
05/3	5.5	2.3	2.45	2.19	0.26	5.71	4.97	6.26	30	55
25/3	5.4	1.4	2.41	1.74	0.67	26.43	4.78	6.80	30	56
02/4	5.5	1.7	2.56	2.15	0.41	14.9[illegible]	9.19	6.41	29	55
17/4	6.3	1.7	3.45	2.85	0.59	8.08	5.23	5.80	34	58
18/4	7.1	1.7	3.52	2.96	0.56	9.41	4.52	6.10	32	60
21/4	8.2	1.8	4.19	2.82	1.37	41.44	6.23	5.69	40	63

[a] Toutes les concentrations sont exprimées en µmoles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unité Hazen), le pH et les sulfates (µéq/L).

[b] Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

Appendice 1c. Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière de la Trinité (1986).

Date	Concentrations[a,b]							pH	Couleur	SO_4
	C org (mg/L)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM		(Hazen)	(µéq/L)
eau surnageante										
04/2	6.4	2.0	3.00	2.04	0.96	4.82	5.11	6.62	33	58
20/2	3.4	2.3	1.48	1.11	0.37	9.78	4.04	6.55	22	59
06/3	3.1	2.1	1.37	1.00	0.37	2.85	2.82	6.54	19	58
25/3	3.2	2.5	1.22	0.82	0.41	2.89	2.78	6.94	19	56
02/4	3.2	2.5	1.37	1.11	0.26	2.96	2.85	6.46	19	57
15/4	5.6	2.3	3.19	2.45	0.74	5.71	4.11	6.49	29	63
17/4	6.1	2.2	3.11	2.74	0.37	4.45	3.78	5.88	33	65
19/4	6.6	2.1	3.30	2.85	0.44	6.00	4.08	6.49	36	66
21/4	6.5	2.1	3.30	2.37	0.93	5.93	4.89	6.29	37	63
24/4	7.0	1.7	3.74	2.37	1.37	5.67	5.08	5.76	38	62
25/4	7.0	2.4	3.74	2.78	0.96	6.08	5.19	5.74	39	60
29/4	8.5	1.4	4.30	3.19	1.11	7.78	5.23	5.23	46	50
03/5	8.1	1.3	4.71	2.33	2.37	7.89	5.78	5.21	42	48
07/5	7.7	1.4	4.26	2.67	1.59	6.78	6.08	5.48	41	49
14/5	7.1	1.2	3.93	2.78	1.15	7.52	6.15	5.24	40	40
04/6	4.5	1.8	2.89	1.78	1.11	6.00	4.89	6.48	30	46
16/7	4.6	2.0	1.72	1.23	0.49	3.34	1.74	6.51	29	46
17/10	7.7	1.6	3.67	2.96	0.71	5.71	5.41	6.30	50	47
eau interstitielle										
04/2	5,6	1.8	2.74	2.00	0.74	9.56	2.78	6.72	32	58
20/2	3.4	2.4	1.48	1.15	0.33	7.15	3.34	6.54	21	59
06/3	3.2	2.0	1.30	0.89	0.41	6.30	2.71	6.51	18	58
25/3	3.0	2.5	1.22	0.70	0.52	4.89	2.48	6.94	17	58
02/4	3.0	2.5	1.41	1.00	0.41	3.04	2.48	6.46	17	59
15/4	6.1	2.3	2.63	2.11	0.52	31.24	2.52	6.50	29	63
17/4	5.5	2.1	3.04	2.48	0.56	5.23	4.48	5.83	32	65
19/4	6.4	2.0	3.26	2.59	0.67	7.86	4.74	6.44	33	66
21/4	6.4	2.1	3.19	2.22	0.96	7.86	4.82	6.28	35	63

[a] Toutes les concentrations sont exprimées en µmoles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (µéq/L).

[b] Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

Appendice 2a. Bilan ionique (µéq/L) de la rivière McDonald (1986)[a].

Date	Σ cations	Σ anions	Écart absolu	Écart[b] relatif (%)
26/03/86 (I)	226	209	17	8
01/04/86 (I)	241	204	37	17
23/04/86 (I)	201	134	67	40
25/04/86 (I)	205	130	75	45
05/02/86 (S)	194	151	43	25
19/02/86 (S)	201	169	32	17
05/03/86 (S)	226	188	38	18
26/03/86 (S)	224	208	16	7
01/04/86 (S)	227	202	25	12
18/04/86 (S)	228	169	59	30
23/04/86 (S)	200	135	65	39
25/04/86 (S)	209	129	80	47
29/04/86 (S)	175	75	100	80
03/05/86 (S)	157	70	87	77
05/05/86 (S)	157	79	78	66
07/05/86 (S)	157	78	79	67
05/06/86 (S)	146	91	55	46

[a] I = eau interstitielle; S = eau de rivière.

[b] Écart relatif: 2 (Σ cations - Σ anions) x 100 / (Σ cations + Σ anions).

Appendice 2b. Bilan ionique (µéq/L) de la rivière aux Rochers (1986)[a].

Date	Σ cations	Σ anions	Écart absolu	Écart[b] relatif (%)
20/02/86 (I)	144	123	21	16
05/03/86 (I)	144	121	23	17
25/03/86 (I)	149	134	15	11
02/04/86 (I)	156	127	29	20
17/04/86 (I)	195	126	69	43
18/04/86 (I)	180	123	57	38
21/04/86 (I)	200	119	81	51
04/02/86 (S)	145	110	35	27
20/02/86 (S)	146	123	23	17
05/03/86 (S)	144	127	17	13
25/03/86 (S)	159	121	38	27
02/04/86 (S)	158	133	25	17
17/04/86 (S)	191	130	61	38
18/04/86 (S)	180	128	52	34
21/04/86 (S)	197	125	72	45
24/04/86 (S)	195	104	91	61
25/04/86 (S)	210	110	100	63
28/04/86 (S)	169	82	87	69
29/04/86 (S)	168	76	92	75
03/05/86 (S)	151	87	64	54
06/05/86 (S)	152	87	65	54
07/05/86 (S)	153	80	73	63
14/05/86 (S)	137	67	70	69
04/06/86 (S)	136	101	35	30
16/07/86 (S)	141	90	51	44

[a] I = eau interstitielle; S = eau de rivière.

[b] Écart relatif: 2 (Σ cations - Σ anions) x 100 / (Σ cations + Σ anions).

Appendice 2c. Bilan ionique (µéq/L) de la rivière de la Trinité (1986)[a].

Date	Σ cations	Σ anions	Écart absolu	Écart[b] relatif (%)
04/02/86 (I)	225	194	31	15
20/02/86 (I)	259	234	25	10
06/03/86 (I)	258	245	13	5
25/03/86 (I)	253	250	3	1
02/04/86 (I)	256	252	4	2
15/04/86 (I)	264	209	55	23
17/04/86 (I)	260	201	59	26
19/04/86 (I)	244	190	54	25
21/04/86 (I)	231	176	55	27
04/02/86 (S)	224	191	33	16
20/02/86 (S)	256	223	33	14
06/03/86 (S)	260	227	33	14
25/03/86 (S)	257	248	9	4
02/04/86 (S)	259	236	23	9
15/04/86 (S)	261	204	57	25
17/04/86 (S)	260	200	60	26
19/04/86 (S)	239	185	54	25
21/04/86 (S)	228	166	62	31
24/04/86 (S)	218	146	72	40
25/04/86 (S)	181	146	35	21
29/04/86 (S)	219	141	78	43
03/05/86 (S)	-	97	-	-
07/05/86 (S)	171	100	71	52
14/05/86 (S)	141	78	63	58
04/06/86 (S)	168	118	50	35
16/07/86 (S)	201	159	41	23

[a] I = eau interstitielle; S = eau de rivière.

[b] Écart relatif: 2 (Σ cations - Σ anions) x 100 / (Σ cations + Σ anions).

Appendice 3. Analyse de variance à 1 critère; étude extensive [a,b,c,d]

a Un astérisque (*) dénote des paires de rivières qui sont statistiquement différentes l'une de l'autre ($P \leq 0.05$).

b Les paramètres ne démontrant pas de différences significatives entre rivières ($P \geq 0.05$) ne sont pas présentés (Al-tot; Al-dis; Al-CVR; couleur; carbone organique dissous).

c Code: rivière no 6 = au Tonnerre
7 = de la Corneille
8 = des Escoumins
9 = Etamamiou
10 = du Gros Mécatina
11 = Jupitagon
12 = Laval
13 = Matamek
14 = Mistassini
15 = Musquaro
16 = du Petit Mécatina
17 = Pigou
18 = Watshishou
19 = aux Rochers
20 = de la Trinité

d Al-CV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet);
Al-CVR = aluminium dosé par colorimétrie <u>après</u> contact avec la résine échangeuse de cations;
Al-ech = aluminium monomère échangeable = Al-CV - Al-CVR;
Al-tot = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré);
Al-dis = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

[Al-CV] (moyenne)*	Rivière	08	09	16	12	18	15	10	20	07	14	06	19	11	17	13
1.28	08															
1.58	09															
1.58	16															
1.84	12															
1.91	18															
2.50	15															
2.76	10															
2.80	20															
2.83	07															
2.83	14															
2.95	06															
3.56	19															
4.25	11															
5.72	17	*														
6.01	13	*	*	*	*											

[Al-ech] (moyenne)*	Rivière	08	16	12	09	18	20	14	06	15	11	07	19	10	17	13
0.34	08															
0.41	16															
0.52	12															
0.54	09															
0.54	18															
0.72	20															
0.77	14															
0.91	06															
0.94	15															
0.95	11															
1.04	07															
1.10	19															
1.14	10															
1.70	17	*	*													
2.17	13	*	*	*	*	*	*	*	*	*						

---

* Concentrations moyennes exprimées en µmoles/L.

$[F^-]$ (moyenne)*	Rivière	06	11	18	09	13	07	10	17	19	20	16	08	12	15	14
0.63	06															
0.73	11															
0.93	18															
1.03	09															
1.23	13															
1.27	07															
1.27	10															
1.37	17															
1.58	19															
1.90	20															
2.70	16	*	*	*	*	*	*	*								
2.73	08	*	*	*	*	*	*	*	*							
2.77	12	*	*	*	*	*	*	*	*							
3.00	15	*	*	*	*	*	*	*	*	*						
3.17	14	*	*	*	*	*	*	*	*	*						

$[SO_4^{-2}]$ (moyenne)*	Rivière	16	09	10	15	18	07	06	11	13	19	08	20	17	12	14
27.3	16															
29.0	09															
29.0	10															
30.3	15															
33.3	18															
35.7	07															
36.7	06															
43.3	11															
44.0	13															
48.7	19															
50.0	08															
50.3	20															
51.0	17															
53.3	12															
65.0	14	*	*	*	*	*	*									

---

* Concentrations moyennes exprimées en µéq/L.

pH (moyenne)	Rivière	13	07	10	15	17	11	19	09	18	14	20	06	12	16	08
5.48	13															
5.63	07															
5.84	10															
5.84	15															
5.89	17															
5.98	11															
6.19	19															
6.27	09															
6.35	18															
6.38	14															
6.48	20	*														
6.51	06	*														
6.57	12	*	*													
6.59	16	*	*													
6.83	08	*	*	*	*	*										

Appendice 4. Étude intensive - corrélations entre paramètres*.

Période hors fonte (n = 32)

	COD	F	Al-CV	Al-CVR	Al-DIS	Al-TOT	pH	SO_4	Ca
COD	1.00	-	0.87	0.88	0.61	0.64	- 0.73	-	-
F		1.00	- 0.48	-	- 0.66	- 0.43	-	0.43	0.74
Al-CV			1.00	0.93	0.75	0.66	- 0.77	-	- 0.43
Al-CVR				1.00	0.58	0.57	- 0.73	-	-
Al-DIS					1.00	0.70	- 0.52	-	- 0.63
Al-TOT						1.00	- 0.59	-	-
pH							1.00	-	-
SO_4								1.00	0.62
Ca									1.00

Période pendant la fonte (n = 13)

	COD	F	Al-CV	Al-CVR	Al-DIS	Al-TOT	pH	SO_4	Ca
COD	1.00	-	0.65	-	-	-	-	-	-
F		1.00	-	-	-	-	-	-	-
Al-CV			1.00	-	-	-	-	-	-
Al-CVR				1.00	-	-	-	-	-
Al-DIS					1.00	-	-	-	-
Al-TOT						1.00	-	-	-
pH							1.00	-	-
SO_4								1.00	-
Ca									1.00

* Note: Seuls sont indiqués les coefficients de corrélation significatifs à $P \leq 0.01$ ou encore à $P \leq 0.001$ (soulignés).